



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

WYLLIAN WINCKLER SARTORI

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA CATALÍTICA E DE CO-PROCESSAMENTO NA
PIRÓLISE DE ÓLEO DE COZINHA RESIDUAL**

**INFLUENCE OF CATALYSTS AND CO-PROCESSING IN PYROLYSIS OF
RESIDUAL COOKING OIL**





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

WYLLIAN WINCKLER SARTORI

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA CATALÍTICA E DE CO-PROCESSAMENTO NA
PIRÓLISE DE ÓLEO DE COZINHA RESIDUAL**

Exame de Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para atender para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr

**INFLUENCE OF CATALYSTS AND CO-PROCESSING IN PYROLYSIS OF
RESIDUAL COOKING OIL**

Dissertation Exam presented to the Graduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Sartori, Wyllian Winckler
S251e Estudo da influência catalítica e de co-processamento na pirólise
de óleo de cozinha residual / Wyllian Winckler Sartori ;
orientador Alberto Wisniewski Junior - São Cristóvão, 2019.
94 f. : il.

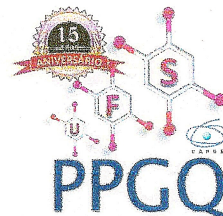
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de
Sergipe, 2019.

1. Química. 2. Biocombustíveis. 3. Pirólise. 4. Óleos vegetais
como combustíveis. 5. Manuseio de estrume. I. Wisniewski
Junior, Alberto orient. II. Título.

CDU 664.34:66.092-977



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Wyllian Winckler Sartori apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 29/07/2019.

Prof. Dr. Alberto Wisniewski Junior
Departamento de Química - UFS

Prof.ª Dr.ª Lisiane dos Santos Freitas
Departamento de Química - UFS

Prof.ª Dr.ª Amanda Duarte Gondim
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu esforço, garra e comprometimento. Cada dia mais maduro, consciente e preparado para as dificuldades profissionais e pessoais.

À minha amada Vanessa M. Schmitzhaus, pelo amor, companheirismo e compreensão, a quem devo grande parte desta conquista.

À minha família que foram o motivo maior deste objetivo, transmitindo orgulho, sentindo saudades. À minha mãe Elisete R. Winckler que sempre me apoiou com muita confiança e dedicação. Aos meus irmãos que fazem valer o significado de família. Ao meu pai Luis Carlos Sartori pela experiência. Aos meus avós a quem devo minha educação, meu caráter e mais profundos agradecimentos.

Ao meu orientador Alberto Wisniewski Junior, por confiar a mim o desenvolvimento deste trabalho, pela transmissão de conhecimento, habilidades e profissionalismo, ainda que em meio às adversidades. Aos amigos membros do Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa pelo acolhimento, auxílio e todo trabalho em grupo.

Aos membros que compuseram a banca do exame de qualificação e da defesa desse trabalho, o meu muito obrigado pela disponibilidade e contribuição. Agradeço aos professores do Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) da UFS, por toda transmissão de conhecimento. Ao programa de Pós-Graduação em Química pela infraestrutura disponibilizada, e a CAPES pelo auxílio financeiro ao projeto e concessão da bolsa de estudo.

Enfim, retomo os meus sinceros agradecimentos pelo dom da vida e capacitação.

RESUMO

As recentes crises econômicas do petróleo, bem como as incertezas quanto à disponibilidade e a preocupação com o meio ambiente têm estimulado diversos países a buscar alternativas na produção de combustíveis. O Brasil, por exemplo, por meio da Lei Nº 13.576/2017, instituiu a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), a qual adota o compromisso nacional voluntário de ações de estímulo à produção de biocombustíveis, em especial o bioquerosene (BioQAv). As pesquisas que utilizam biomassa residual como fonte renovável para obter biocombustíveis e produtos químicos com maior valor agregado aumentaram nos últimos anos. Sendo assim, o óleo de cozinha residual (OCR) foi escolhido como fonte de biomassa para este estudo devido a sua alta disponibilidade, além de ser um resíduo, que quando não tratado adequadamente, pode se tornar um grande poluente ambiental. Por meio de experimentos realizados em microescala envolvendo o co-processamento pirolítico entre OCR e esterco bovino (EB), bem como a utilização de catalisadores, neste trabalho se propôs avaliar as condições para a produção de bio-óleo enriquecido de hidrocarbonetos na faixa de combustíveis para a aviação (C₉-C₁₆). O processamento co-pirolítico na razão 1:1 apontou um efeito sinérgico positivo, principalmente no que diz respeito à produção de hidrocarbonetos parafínicos, olefinas e aromáticos, desejáveis para o bioquerosene. No processo de pirólise catalítica, o catalisador constituído de molibdênio e cobalto (Mo-Co) suportado α -Al₂O₃, apresentou melhor efetividade, apresentando um bio-óleo livre de ácidos carboxílicos e com elevada concentração de parafinas, olefinas e aromáticos.

Palavras-chave: bioquerosene, co-pirólise, pirólise catalítica, óleo de cozinha usado, óleo de cozinha residual, esterco bovino.

ABSTRACT

Recent economic crises involving crude oil, as well as uncertainties about availability and concern for the environment have stimulated several countries to seek alternatives in fuel production. For example, Brazil instituted the National Biofuels Policy (RenovaBio) through the law n° 13,576/2017, which adopts the voluntary national commitment of actions to stimulate the production of biofuels, especially biokerosene (Biojet). Over this scenario, researches using waste biomasses as a renewable source to obtain higher value-added biofuels and chemicals have increased in recent years. Therefore, waste cooking oil (WCO) chosen as the promise source of biomass for this study due to its high availability, besides being a residue, that when not properly treated can become as a great environmental pollutant. By means the pyrolytic co-processing between WCO and cattle manure (CM), as well as the use of catalysts, this work has showed the conditions for the production of bio-oil hydrocarbon-enriched in the range of aviation fuels (C₉-C₁₆). Co-pyrolytic processing in the ratio 1:1 indicated a positive synergistic effect, especially with respect to the production of paraffinic, olefins and aromatic hydrocarbons, desirable for biokerosene. In the catalytic pyrolysis process, the molybdenum and cobalt (Mo-Co) catalysts supported in α -Al₂O₃, presented a better effectiveness, producing an acid-free bio-oil with a high concentration of paraffins, olefins and aromatics.

Keywords: biokerosene, co-pyrolysis, catalytic pyrolysis, used cooking oil, waste cooking oil, cattle manure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Custo e consumo mundial de combustíveis para a aviação comercial. Fonte: Hari et al. [12].....	2
Figura 2: Estrutura química da celulose. Fonte: Dhyani, V. & Bhaskar, T. [59]..	9
Figura 3: Estrutura química dos monômeros constituintes das hemiceluloses. Fonte: Dhyani, V. & Bhaskar, T. [59].	10
Figura 4: Exemplo de uma estrutura química de lignina. Fonte: Dhyani, V. & Bhaskar, T. [59].....	11
Figura 5: Celulose, hemicelulose e lignina em células de plantas. Fonte: Wang et al. [64].	12
Figura 6: Mecanismo simples da pirólise de óleo vegetal (triglicerídeos). Fonte: Zhenyi et al. (2004) [89].	17
Figura 7: Produtos da reação de craqueamento pirolítico de biomassa lignocelulósica. Fonte: Saraeian et al., 2019 [143]	25
Figura 8: Fluxograma experimental.	27
Figura 9: Sistema de micropirólise <i>off-line</i> desenvolvido pelo grupo PEB.	31
Figura 10: Acondicionamento das biomassas para o co-processamento pirolítico.	33
Figura 11: Acondicionamento do óleo de cozinha residual e catalisadores para o processamento pirolítico catalítico.	34
Figura 12: Sistema de coleta do biogás dos processos de co-pirólise e pirólise catalítica.....	35
Figura 13: Espectros de FTIR e principais regiões espectrais do óleo de cozinha residual (OCR) (vermelho) e esterco bovino (EB) (preto).....	43
Figura 14: Composição química do biogás dos processos de co-pirólise.....	48
Figura 15: Composição química do biogás produzido pela pirólise catalítica de óleo de cozinha residual.	50
Figura 16: Rendimento de hidrocarbonetos na faixa de bioquerosene do bio-óleo de co-pirólise de OCR:EB via GC-FID.....	52
Figura 17: Contribuição sinérgica do co-processamento para o rendimento de BO de hidrocarbonetos na faixa de BioQAv.	54

Figura 18: Rendimento de hidrocarbonetos na faixa de bioquerosene do bio-óleo de pirólise catalítica de OCR via em GC-FID.	55
Figura 19: Cromatograma comparativo entre bio-óleos de pirólise de óleo de cozinha puro (OCR) (azul) e co-pirólise com 50% esterco bovino (50% EB) (preto), espelhado em comparação com o padrão de querosene comercial (QAv-1).	57
Figura 20: Área relativa (%) de ácidos carboxílicos e resíduos de triglicerídeos dos bio-óleos de co-pirólise entre óleo de cozinha residual e esterco bovino..	59
Figura 21: Áreas relativas (%) das principais classes orgânicas presentes nos bio-óleos de co-pirólise de óleos de cozinha residual com esterco bovino.	60
Figura 22: Cromatograma comparativo entre bio-óleos de pirólise de óleo de cozinha puro (OCR) (azul) e pirólise catalítica com catalisador Mo-Co (preto), espelhado em comparação com o padrão de querosene comercial (QAv-1). .	62
Figura 23: Áreas relativas (%) das principais classes orgânicas presentes nos bio-óleos de pirólise catalítica de óleos de cozinha residual.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Algumas propriedades do querosene de aviação e bioquerosene. Fonte: Gutiérrez-Antonio et al. [26].	4
Tabela 2: Proporções mássicas experimentadas no processamento co-pirolítico de óleo de cozinha residual com esterco bovino.	32
Tabela 10: Composição mássica dos catalisadores contendo metais de transição. Fonte: <i>General de Apoyo a la Investigación – SAI, Universidad de Zaragoza</i> via ICO-OES.	33
Tabela 3: Condições do equipamento para análise do μ CG.	36
Tabela 4: Condições cromatográficas para as análises em GC-FID.	37
Tabela 5: Condições cromatográficas de análise no GC-MS.	38
Tabela 6: Resultados das análises imediata e energética (CHN).	40
Tabela 7: Composição de ácidos graxos e índice de acides.	42
Tabela 8: Resultados das análises de EDX do esterco bovino e cinzas.	45
Tabela 9: Soma das concentrações dos gases combustíveis e concentrações de CO e CO ₂ para as amostras de co-pirólise.	49
Tabela 11: Soma das concentrações dos gases combustíveis e concentrações de CO e CO ₂ para as amostras de pirólise catalítica.	51
Tabela 12: Composição química por classe orgânica presente nos bio-óleos no experimento de co-pirólise entre óleo de cozinha residual e esterco bovino. ..	61
Tabela 13: Composição química por classe orgânica presente nos bio-óleos no experimento de pirólise catalítica de óleo de cozinha residual (OCR).	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	do inglês, <i>American Society for Testing and Materials</i>
BC	Biocarvão
BG	Biogás
BioQAv	Bioquerosene
BO	Bio-óleo
EB	Esterco Bovino
EDX	do inglês, <i>Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
FAME	do inglês, <i>Fatty Acid Methyl Esters</i>
FAO	do inglês, <i>Food and Agriculture Organization</i>
FFA	do inglês, <i>Free Fatty Acids</i>
FTIR	do inglês, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
GC	do inglês, <i>Gas Chromatography</i>
GC-FID	do inglês, <i>Gas Chromatograph with Flame Ionization Detector</i>
GC-MS	do inglês, <i>Gas Chromatography – Mass Spectrometry</i>
GC-TCD	do inglês, <i>Gas Chromatograph with Thermal Conductivity Detector</i>
GEE	Gases de Efeito Estufa
IATA	do inglês, <i>International Air Transport Association</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IEA	do inglês, <i>Energy Information Administration</i>
OCR	Óleo de cozinha residual
PCS	Poder Calorífico Superior
QAv-1	Querosene de Aviação de origem fóssil
SPK	do inglês, <i>Synthetic Paraffin Kerosene</i>

Sumário

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	vii
1. Introdução	1
1.1. <i>Biomassa</i>	5
1.1.1. Biomassas triglicéricas – Óleo de cozinha residual	6
1.1.2. Biomassa lignocelulósica – Esterco bovino	8
1.2. <i>Conversão termoquímica de biomassas triglicéricas</i>	14
1.2.1. Pirólise catalítica de biomassas triglicéricas	19
1.2.2. Co-processamento pirolítico	22
2. Objetivos	26
2.1. <i>Objetivo geral</i>	26
2.2. <i>Objetivos específicos</i>	26
3. Materiais e Métodos	27
3.1. <i>Caracterização da biomassa</i>	27
3.1.1. Fonte de biomassa	27
3.1.2. Análise imediata	28
3.1.3. Análise elementar (CHN).....	28
3.1.4. Índice de acidez	29
3.1.5. Composição dos ácidos graxos	30
3.1.6. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	30
3.1.7. Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)	30
3.2. <i>Processo pirolítico em microescala</i>	31
3.2.1. Coleta do Biogás no sistema de micropirólise	34
3.3. <i>Caracterização dos produtos de pirólise</i>	35
3.3.1. Caracterização dos Biogás.....	35
3.3.1.1. Cromatografia gasosa com Detector de condutividade térmica (GC-TCD)	35
3.3.2. Caracterização dos Bio-óleo.....	36

3.3.2.1.	Cromatografia gasosa com Detector de ionização de chamas (GC-FID)	37
3.3.2.2.	Cromatografia gasosa-Espectrômetria de massas (GC-MS)	38
4.	Resultados e Discussões.....	39
4.1.	<i>Caracterização das biomassas.....</i>	<i>39</i>
4.1.1.	Análise imediata e elementar (CHN-O)	39
4.1.2.	Composição dos ácidos graxos e índice de acidez do óleo de cozinha residual	41
4.1.3.	Espectros FTIR do óleo de cozinha residual e do esterco bovino...	42
4.1.4.	Análise de composição elementar por EDX.....	45
4.2.	<i>Micropirólise</i>	<i>46</i>
4.3.	<i>Caracterização do biogás</i>	<i>47</i>
4.3.1.	Biogás de co-pirólise de óleo de cozinha residual com esterco bovino	48
4.3.2.	Biogás de pirólise catalítica de óleo de cozinha residual	49
4.4.	<i>Caracterização do bio-óleo.....</i>	<i>51</i>
4.4.1.	Análise do bio-óleo por GC-FID.....	51
4.4.1.1.	Análise por GC-FID do bio-óleo de co-pirólise de óleo de cozinha residual com esterco bovino.....	52
4.4.1.2.	Análise por GC-FID do bio-óleo de pirólise catalítica de óleo de cozinha residual	54
4.4.2.	Caracterização do bio-óleo por GC-MS.....	55
4.4.2.1.	Caracterização por GC-MS do bio-óleo de co-pirólise de óleo de cozinha residual com esterco bovino	56
4.4.2.2.	Caracterização por GC-MS do bio-óleo de pirólise catalítica de óleo de cozinha residual	61
5.	Conclusões	66
6.	Perspectivas	67
7.	Referência Bibliográfica.....	68
8.	Apêndice	80
	Apêndice I: Cromatogramas do ponto médio (50 ms) do padrão de gases para determinação da curva analítica. (i) Canal 1; (ii) Canal 2	80
	Apêndice II: Curvas analíticas para quantificação da composição dos biogases. (i) Para o experimento de pirólise catalítica; (ii) Para o experimento de co-pirólise.	81
	Apêndice III: Curva analítica de padrão externo de querosene comercial (QAv-1) para quantificação dos picos na faixa de bioquerosene (BioQAv).	83

1.INTRODUÇÃO

A demanda crescente de energia e as atividades antropológicas perturbam o meio ambiente, provocando um grande desafio para nossa sociedade. Combustíveis provenientes de fontes não renováveis ainda representam as principais formas de energia do mundo. No entanto, as recentes crises econômicas do petróleo, as incertezas quanto à disponibilidade e a preocupação com o meio ambiente têm estimulado diversos países a buscar alternativas para tais combustíveis [1]. O Brasil, por exemplo, por meio da Lei Nº 13.576/2017, instituiu a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), a qual adota o compromisso nacional voluntário de ações de estímulo à produção de biocombustíveis com o objetivo de mitigação de emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE), estabelecendo como meta reduzir em 7% a intensidade de carbono projetado ($\text{g CO}_2/\text{MJ}$), comercializando assim 78 milhões de Créditos de Descarbonização de suas emissões projetadas até 2028.

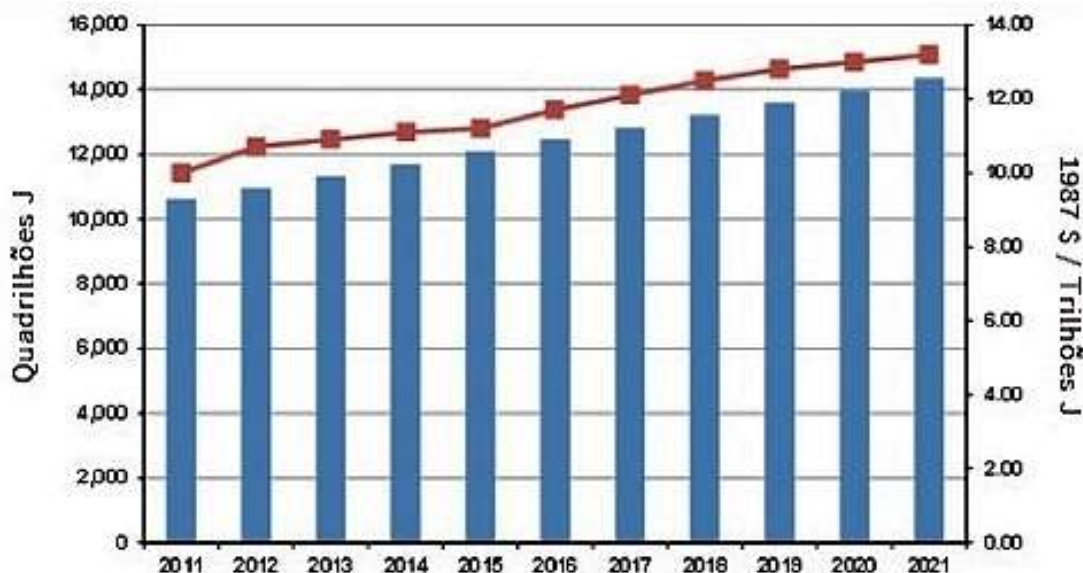
No âmbito do transporte, a aviação possui uma contribuição relativamente pequena na emissão de GEE em comparação com outros setores, estima-se que são responsáveis por 2-3% do total das emissões de CO_2 do transporte e menos de 3% das emissões de NO_x [1, 2]. No entanto, Penner et al., 1999 [3] demonstraram que as emissões em grande altitude, onde os aviões frequentemente voam, podem ter impactos significativamente maiores nas mudanças climáticas em comparação com as emissões em nível do solo, sendo assim mais um motivo de preocupação para o setor de transporte aéreo [3]. A partir disto, toda a comunidade aeronáutica tem investido esforços para mitigar as emissões de GEE [4].

A exigência global por combustíveis deve aumentar em 1,3% ao ano até 2030 [5]. Levando em consideração as demais formas de energia envolvidas nos meios de transporte, se prevê que, até 2030, as emissões de carbono e as necessidades energéticas aumentem em até 80% [6, 7]. Na aviação, o consumo total de combustível ficou na faixa de 5 a 6 milhões de barris por dia entre 2005 e 2010, aproximadamente 2 bilhões de barris por ano, representando cerca de

5,8% do consumo total de petróleo no mundo [8, 9]. A expectativa da demanda mundial por combustível para a aviação deverá crescer 38% de 2008 a 2025, com uma taxa média de crescimento de 1,9% ao ano [9].

Em termos de monetização, o custo médio dos combustíveis para a aviação foi de US\$ 320/t em 2004, sofrendo um aumento para uma média de US\$ 1005/t em 2011 [5]. A partir daí, a Figura 1 ilustra o preço e uso do combustível para a aviação comercial em todo o mundo do ano de 2011 até as estimativas para 2021 [10]. De acordo com o relatório da Administração de Informações de Energia dos EUA, o custo do combustível de aviação aumentará gradualmente pelos próximos trinta anos, lembrando que o preço médio no ano de 2013 foi de US\$ 2,82/gal [11].

Figura 1: Custo e consumo mundial de combustíveis para a aviação comercial. Fonte: Hari et al. [12].



O transporte aéreo adquiriu um papel significativo na cultura do mundo moderno. Atualmente, 15.750 aeronaves estão em operação no mundo [13]. A influência das viagens aéreas aumentou o contato social em todo o mundo, especialmente na melhoria dos negócios e marketing. Contudo, os percalços do preço do petróleo bruto, a segurança nacional, o impacto ambiental e a

sustentabilidade dificultam os orçamentos e planejamentos a longo prazo, para a previsão das despesas operacionais no mercado [14]. Sendo assim, em 2009, a Associação Internacional de Transporte Aéreo (IATA) anunciou um compromisso de três etapas para a indústria alcançar um crescimento neutro em carbono: (1) 1,5% de melhoria média anual na eficiência de combustível de 2010 a 2020; (2) crescimento neutro em carbono a partir de 2020; (3) redução de 50% das emissões de carbono até 2050 em comparação com o nível de 2005 [15].

Os biocombustíveis oferecem uma solução para esses problemas, sendo atrativo pelos baixos índices de emissões de GEE, diminui a dependência de fontes de combustíveis fósseis, além da alta disponibilidade de recursos renováveis [3, 8, 16]. Com pesquisas em novas tecnologias, e a influência e cooperação entre organizações nacionais e internacionais, estados e países [17], a produção de bioquerosene (BioQAv) a partir dos recursos de biomassa tem apresentado um futuro promissor [6, 14]. A IATA espera uma contribuição de 30% do BioQAv para o uso de combustível de aviação até 2030 [15]. Outro exemplo dos avanços é a ASTM *International*, que já certificou especificações para BioQAv produzidos via hidrocessamento de triacilgliceróis, via conversão termoquímica de biomassa por gaseificação e via Síntese de *Fischer-Tropsch* [18, 19]. No geral, as rotas de conversão de biomassa em biocombustíveis incluem abordagens termoquímicas e bioquímicas [6, 14].

Os BioQAv devem possuir algumas qualidades específicas, que o assemelham ao de origem fóssil, sendo consequentemente adequado para os modelos atuais dos motores das aeronaves [20]. O combustível de aviação fóssil é composto de aproximadamente 20% de parafinas (alcanos), 40% de isoparafinas (alcanos ramificados), 20% de naftenos (cicloalcanos) e 20% de aromáticos [21]. Essa composição atribui ao combustível fóssil suas propriedades físicas, mostradas na Tabela 1, como ponto de congelamento (-47 °C) e conteúdo energético (43,28 MJ kg⁻¹) [22, 23].

Os primeiros BioQAv produzidos foram por meio de síntese de *Fischer-Tropsch*, portanto também conhecido como Bioquerosene Parafínico Sintético (SPK). Possuem constituições químicas e propriedades quase idênticas às de

combustíveis de aviação (QAv-1) de origem fóssil, ou em alguns casos superiores [24], como pode ser visto na Tabela 1. Os testes indicaram bons resultados quanto a combustão dos SPK, produzindo menos CO₂ quando comparado ao combustível de aviação fóssil [25], além de conter muito pouco enxofre, o que o proporcionou sua identificação pela IATA, atualmente, como a alternativa mais viável para a substituição de combustíveis fósseis na aviação [13, 26].

Tabela 1: Algumas propriedades do querosene de aviação e bioquerosene. Fonte: Gutiérrez-Antonio et al. [26].

	QAv	QAv1	Biojet jatobá	Biojet camelina
Intervalo de Ebulição (°C)	170-300	170-300	172-243	188-263
Temp. de Fusão (°C)	-40	-47	-57	-63,5
Temperatura de <i>flash</i> (min. 38 °C)	38	38	46,5	42
Densidade a 15 °C (kg m ⁻³)	775-840	775-840	751-840	751-840
Viscosidade a -20 °C (máx. 8 mm ² s ⁻¹)	8,0	8,0	3,66	3,33
Conteúdo energético (MJ kg ⁻¹)	43,28	43,28	44,3	44

Os BioQAv apresentam várias vantagens sobre o combustível de aviação convencional, além da redução na emissão de GEE, os combustíveis fósseis são afetados principalmente pela flutuação de custos [1, [7]. Como as fontes utilizadas para a produção de BioQAv são renováveis, abundante e de baixo custo, uma rota de produção adequada pode reduzir o custo do biocombustível. Em adição, a possibilidade de produção a partir de biomassa, que apresenta matéria-prima disponível em todo o mundo, o processo de produção de BioQAv não é limitado ao local [28].

Em um levantamento mais amplo, Bomani et al., 2009 [29] investigaram os biocombustíveis como fonte alternativa de energia na aviação, analisando as produções de biocombustíveis a partir de óleo de palma, algas, halófitos e biomassa, com a finalidade para transporte aéreo e rodoviário. Nygren et al., 2009 [30] observaram os cenários em combustível de aviação e futura produção

de petróleo. Gutiérrez-Antonio et al., 2017 [26] pesquisaram vários processos de produção de combustível de aviação e discutiu cada processo em detalhe. Cremonez et al., 2015 [31] discutiram o cenário e as perspectivas de utilização de biocombustíveis na aviação brasileira. David et al., 2016 [32] estudaram a produção de BioQAv por meio do tratamento térmico catalítico de óleo de cozinha residual (OCR). De modo geral, os biocombustíveis para aviação podem satisfazer as propriedades fundamentais dos combustíveis convencionais para aviação, alcançando um produto sustentável, ou seja, os biocombustíveis para a aviação são ecológicos, econômica e socialmente sustentáveis [33 – 35].

Mesmo que os BioQAv sejam excelentes alternativas para os combustíveis de aviação convencionais, há muitas dificuldades a superar para alcançá-lo. A coleta de matéria-prima, a rota de produção, característica do combustível produzido e sua caracterização são extremamente desafiadoras. A comunidade acadêmica trabalha com o objetivo de superá-los, produzindo biocombustíveis de aviação sustentáveis, oferecendo baixa emissão de carbono ao longo de seus ciclos de vida, não prejudicando a produção de alimentos, o ecossistema, e o meio ambiente [36].

1.1. Biomassa

Políticas públicas vêm sendo desenvolvidas com a justificativa da crescente demanda energética mundial e preocupação com as emissões de GEE. Em adição, Shafiee e Topal, 2009 [37] alertam que as reservas de carvão já estarão indisponíveis em 2112, e será a única energia fóssil após 2042. Sendo assim, têm se observado esforços para encontrar fontes alternativas de energia, desenvolvendo tecnologias eficientes e ecológicas. Pesquisas voltadas à biomassa como energia renovável concentraram-se em 56% nos últimos 30 anos, seguido de energia solar (26%), energia eólica (11%), energia geotérmica (5%) e hidrelétrica (2%) [38]. Com o benefício da biomassa ser um recurso renovável, também apresenta outras vantagens que a aproxima de uma aplicação sustentável, como: (1) possui balanço neutro de CO₂, (2) pode atuar

como fixador de carbono quando adicionado ao solo, restaurando terras improdutivas e degradadas, aumentando a biodiversidade, a fertilidade do solo e a retenção de água, (3) disponível em todos os momentos, atende às necessidades sem dispositivos caros de conversão e (4) pode fornecer energia de todas as formas (combustíveis líquidos e gasosos, calor e eletricidade), (5) além de possuírem um teor de enxofre muito abaixo em comparação a combustíveis fósseis [39].

A biomassa possui uma produção primária anual de aproximadamente 220 bilhões de toneladas secas [40], sendo a maior fonte renovável do mundo. Estima-se que os recursos de biomassa disponíveis possam fornecer de 6 a 10×10^{15} kJ de energia de matéria-prima [41]. Sendo em sua maioria produzida a partir de resíduos de madeira e madeira (64%), seguida por resíduo sólido urbano (24%), resíduos agrícolas (5%) e gases de aterro (5%) [40]. Note que pela grande variedade de espécies e fontes de biomassa, este recurso se mostra disponível e acessível, diminuindo assim custos como transporte e armazenagem, além de contribuir com o tratamento de resíduos.

1.1.1. Biomassas triglicéricas – Óleo de cozinha residual

Uma biomassa residual promissora é o OCR, que se define como fluxo resultante da cocção e fritura de alimentos com óleo vegetal. Os óleos vegetais e gorduras animais têm como principais componentes os triglicerídeos, nome genérico de qualquer tri-éster oriundo da combinação do glicerol (um triálcool) com ácidos graxos (FFA - ácidos carboxílicos de cadeia alquílica longa), no qual as três hidroxilas do glicerol sofreram condensação carboxílica com os ácidos, os quais não precisam ser necessariamente iguais [42].

Segundo dados da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO, 2017) [43], na União Europeia, o consumo de óleo vegetal médio anual por habitante para uso alimentício foi de 25,6 kg/hab/ano em 2017, acima da média mundial de 19,72 kg/hab/ano. No entanto, Iglesias et al., 2012

[16] indicam que apesar do alto consumo, os dados oficiais de coleta do OCR na Europa ficam entre 100.000 e 700.000 t/ano, não alcançando 1 kg/hab/ano.

No Brasil não é diferente, com o consumo de 22,48 kg/hab/ano [43] e coleta estimada em 2,5% [44]. Levando em consideração a população brasileira projetada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) [45], atualmente (2019) o Brasil teria o consumo e, consequentemente a produção aproximada de 4,72 milhões de toneladas de OCR por ano. Deste montante, 59,4 mil m³ foram utilizados para a produção de biodiesel em 2017. Mesmo representando apenas 1% do total produzido, o uso do OCR na produção de biocombustíveis vem de um aumento de 113% referente ao ano passado (27,84 mil m³) [46]. Este crescimento se deve então pela subutilização e consequentemente disponibilidade e baixo custo, e reduz o custo de produção de biocombustíveis uma vez que os custos da matéria-prima constituem aproximadamente 70-95% do custo total do processo [47, 48].

A deficiência de coleta e subutilização do OCR gera grandes problemas socioambientais quando descartado de forma inadequada, danificando vias de esgoto, degradando solos e principalmente corpos de água, em que um litro de óleo pode contaminar um milhão de litros de água. Isto ocorre porque óleos são caracterizados por baixa solubilidade e densidade, tornando difícil a degradação em processos biológicos e, pela formação de filmes sobrenadantes que obstruem a passagem do oxigênio para a água, aumentando a carga orgânica, causando impacto negativo na vida aquática [49].

A utilização de materiais residuais ricos em triglicerídeos traz uma contribuição valiosa, não só na redução dos custos de produção de biocombustível, mas também nos melhores resultados de gestão de resíduos, evitando os impactos ambientais subsequentes. Óleos não comestíveis, como o óleo de jatobá, óleo de algas, gorduras animais e OCR, são alguns recursos à base de triglicerídeos que podem ser convertidos em biocombustíveis [42]. A grande vantagem destes resíduos gordurosos é que não são competitivos com o consumo humano ou com a agricultura, além de que a valorização destes

recursos pode resolver questões ambientais associadas ao seu descarte [49], [50].

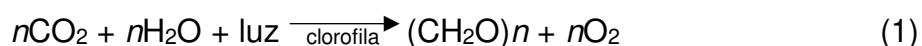
Apesar de possível, o uso direto de OCR como combustível pode causar problemas de combustão e poluição do ar [51, 52]. A fim de melhorar as propriedades destes óleos, diversos processos técnicos são possíveis, como mistura com gasóleo ou outros solventes com baixa viscosidade, emulsificação, transesterificação, hidrodessoxigenação e pirólise [31, 53].

1.1.2. Biomassa lignocelulósica – Esterco bovino

A biomassa lignocelulósica é a biomassa não-comestível mais abundante no mundo, composta principalmente de resíduos florestais e agrícolas, como serragem madeireira e palha de arroz, por exemplo. Portanto, se trata de um recurso de baixo custo, que não compete com a produção de alimentos, e possuem potencialidade para produção de biocombustíveis e produtos químicos [54, 55]. Em terras agrícolas, a taxa de crescimento da biomassa lignocelulósica por energia é de 30 a 240 barris de óleo equivalente por hectare por ano [56].

Por meios bioquímicos, as plantas usam a energia solar para combinar dióxido de carbono e água, formando um bloco de construção de açúcar (CH_2O) e oxigênio (O_2), como mostrado na Equação 1. Depois de produzido, o açúcar é armazenado em uma forma de polímero como celulose, amido ou hemicelulose, compondo assim até 75% da massa em polímero de açúcar [56 – 58].

Equação 1: Estequiometria da reação de formação de açúcar a partir de dióxido de carbono e água.

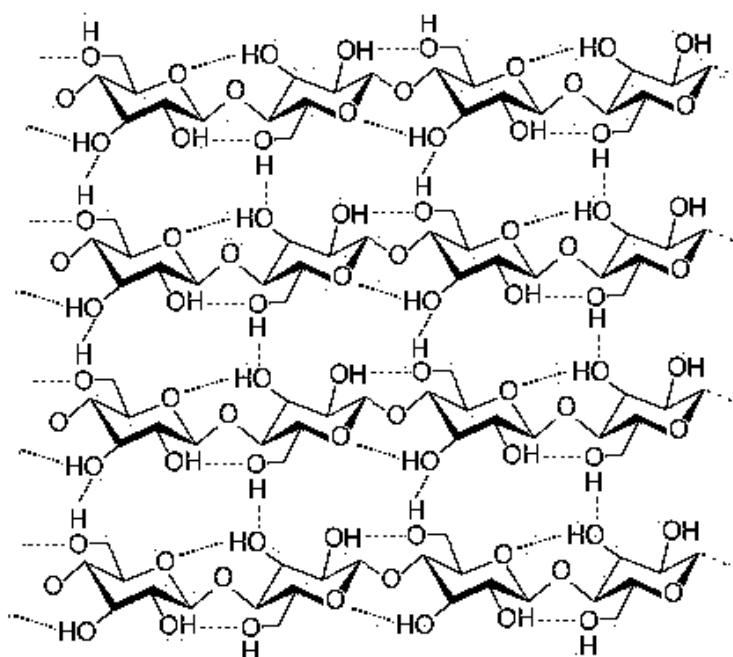


Portanto, a biomassa lignocelulósica se compõe em mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose, hemiceluloses,

além de lignina e pequenas quantidades de outras substâncias, como extrativos e cinzas [54, 59]. Os teores entre os polímeros são dependentes da espécie das biomassas lignocelulósicas, contudo estima-se que celulose varia entre 40-60%, o teor de hemicelulose é de 15 a 30% e o teor de lignina é de aproximadamente 10 a 25% [54, 58].

A celulose é um polissacarídeo linear de cadeia longa de unidades de glicose ligados entre si por ligações β -1,4-glicosídicas, como pode ser observado na Figura 2. Os três grupos hidroxila em cada anel de piranose podem interagir entre si formando ligações de hidrogênio intra e intermoleculares que dão à celulose uma estrutura cristalina e suas propriedades únicas de resistência mecânica e estabilidade química [59].

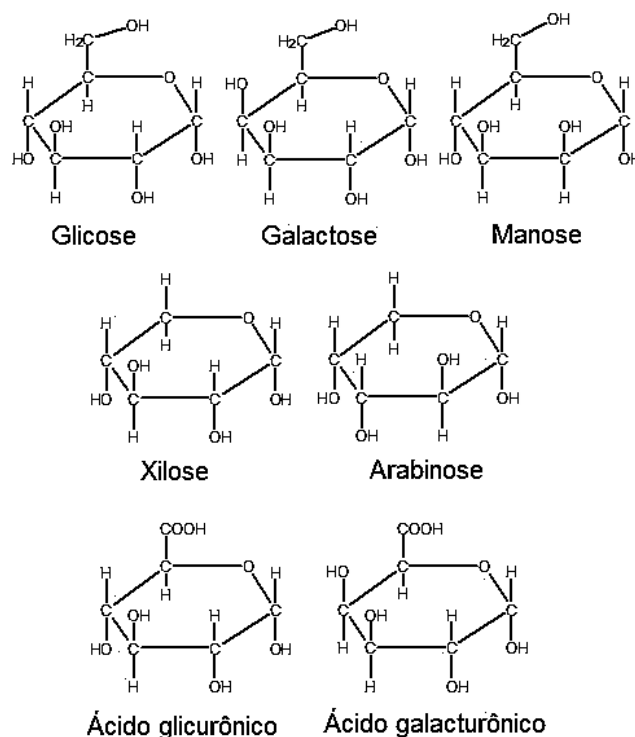
Figura 2: Estrutura química da celulose. Fonte: Dhyani, V. & Bhaskar, T. [59].



A Figura 3 ilustra as principais constituintes das hemiceluloses, diferentes pentoses como D-xilose e a L-arabinose e, em menor quantidade as hexoses D-glicose, D-galactose, D-manose, e ácido glucurônico compõem a hemicelulose em um polissacarídeo complexo com grau de polimerização de 50-200 [56, 60].

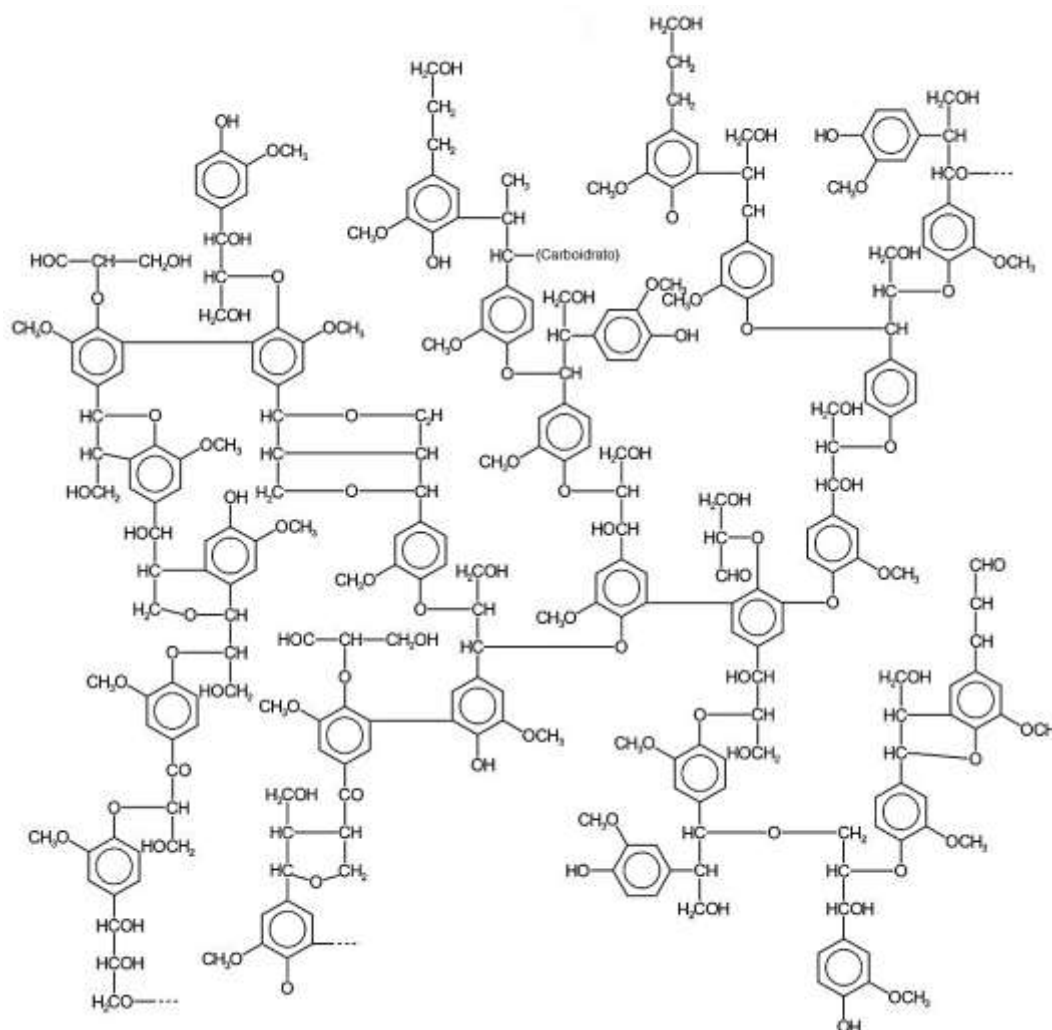
É um polímero de cinco diferentes açúcares, em contraste com a celulose que tem apenas glicose em sua estrutura.

Figura 3: Estrutura química dos monômeros constituintes das hemiceluloses. Fonte: Dhyani, V. & Bhaskar, T. [59].



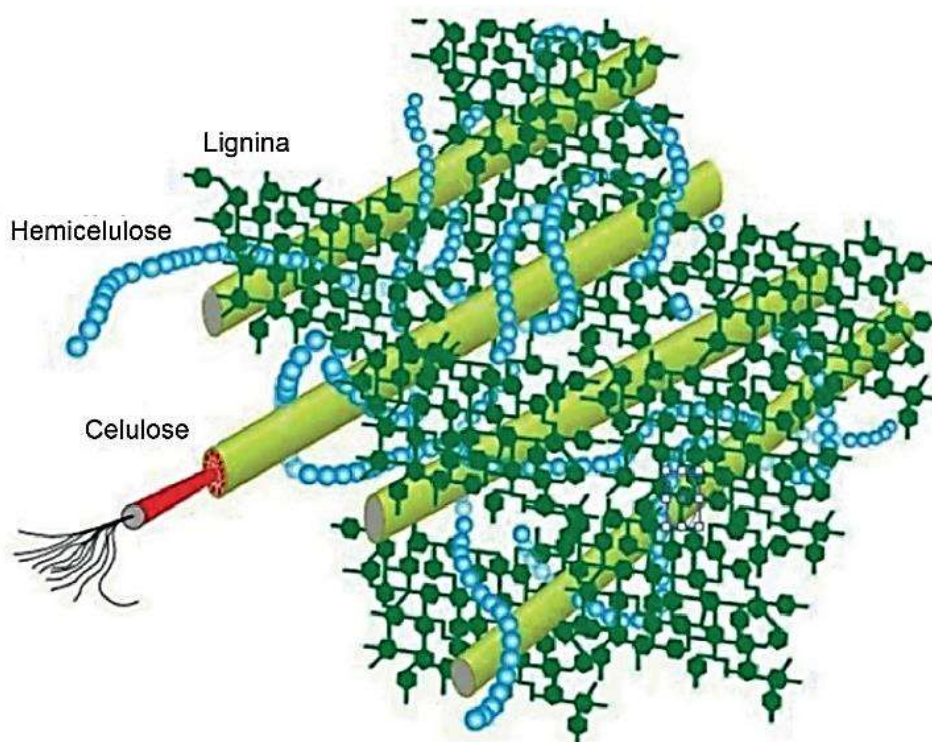
Já a lignina, que tem sua estrutura demonstrada na Figura 4, é um polímero amorfo tridimensional contendo uma estrutura fenilpropano metoxilada que é polimerizada por monolignóis (álcoois *p*- ordernil, coniferil e sinapil) [58, 59]. Ao contrário da celulose e hemicelulose, as macromoléculas de lignina são formadas através de diferentes tipos de ligações entre as unidades monoméricas, que foram bastante influenciadas pela sua espécie de origem, e no método de tecnologia analítica [61 – 63].

Figura 4: Exemplo de uma estrutura química de lignina. Fonte: Dhyani, V. & Bhaskar, T. [59].



A lignina está presente principalmente na camada externa das fibras e é responsável pela rigidez estrutural. Fisicamente, a celulose polimeriza regularmente para formar microfibras resistentes cujos são embalados com hemicelulose amorfa, onde os espaços vazios são preenchidos com lignina (Figura 5) [54, 61, 64]. Ligações de hidrogênio é a principal forma de ligação entre a celulose e as demais macromoléculas, enquanto que as conexões entre a hemicelulose e a lignina incluem ligações de hidrogênio e covalentes, já carboidratos e lignina ligam-se firmemente em complexos de lignina-carboidrato, o que resulta em carboidratos residuais ou fragmentos de lignina em amostras extraídas de lignina ou hemicelulose [54].

Figura 5: Celulose, hemicelulose e lignina em células de plantas.
Fonte: Wang et al. [64].



Quanto aos extrativos, abrangem alcalóides, óleos essenciais, gorduras, glicosídeos, gomas, mucilagens, pectinas, fenólicos, proteínas, resinas, saponinas, açúcares simples, amidos, terpenos e ceras [59]. Os extrativos possuem funções diversas como intermediários no metabolismo, como reservas de energia, e como defesas vegetais contra o ataque de microrganismos e insetos [65, 66]. Os componentes inorgânicos estão presentes como cinzas na biomassa.

Resíduos de animais possuem composição lignocelulósica diferentes dos demais resíduos agroindustriais, esses resíduos são compostos de esterco e outros produtos provenientes da atividade biológica dos rebanhos mas pode conter materiais de cama, alimentos descartados, descamação e outros resíduos agrícolas [67]. Dependendo das práticas de manejo, o esterco animal também pode conter ração, espuma, água e solo. A produção e os custos operacionais destes resíduos variam de acordo com as práticas culturais. No caso de projetos

de confinamento, por exemplo, a produção de esterco é maior ao passo que o custo de coleta é menor [68].

O Brasil é líder do ranking de maior exportador de carne bovina e segundo maior rebanho de bovinos no mundo em 2019 (288.648 milhões de cabeça) [69]. Torres et al., 2011 [70], por meio de uma pesquisa junto às instituições privadas e estatais, nos trazem dados quanto a uma média da produção de Esterco Bovino (EB) por peso de carcaça. Para estimar a disponibilidade de EB, o sistema de produção considerado foi o de confinamento, método onde a criação dos animais ocorre em área controlada, cujos alimentos e água são fornecidos de acordo com a necessidade e, por ter a fase de abate mais próxima à de aquisição de carcaça (indivíduo adulto), tornam os resultados mais precisos. Assim sendo, estimou-se uma média de produção diária em 27 kg de esterco a cada 400 kg de carcaça [70], considerando então este o peso médio do rebanho bovino brasileiro, a produção aproximada de EB será de 2,84 bilhões de toneladas no ano de 2019. Como explica Kiehl, 1985 [71], a composição dos estercos varia por diversos fatores, como a espécie animal, a idade, o material utilizado como cama, o manejo do esterco e principalmente a alimentação.

O EB é tradicionalmente aplicado ao solo como fertilizante para a produção agrícola, no entanto, o impacto ambiental atual da geração e do descarte de estrume se estende além de sua aplicação como adubo orgânico simples. A gestão dos grandes volumes de estrume ao solo foi identificada como causadora de poluição da água e eutrofização por lixiviação e/ou escoamento de nitrato/fósforo [72, 73], emissões de amônia [73], disseminação de patógenos [74], além da poluição do ar (metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O)) e compostos odoríferos [75, 76]. Há também a preocupação quanto a presença de antibióticos e metabólitos farmacêuticos no EB, podendo assim contribuir para a contaminação do meio terrestre ou fluvial [77].

1.2. Conversão termoquímica de biomassas triglicéricas

Uma abordagem prospectiva é utilizar o OCR como matéria-prima para gerar biocombustível, o que vem sendo feito convencionalmente no Brasil através da transesterificação, em que variáveis como origem do óleo e estado de utilização tornam o OCR complexo em sua constituição, necessitando de uma etapa de pré-tratamento [53]. Em adição, uma grande quantidade de glicerol é produzido durante o procedimento de transesterificação [78].

Outra tecnologia bastante interessante é o hidrotratamento. O processo inicialmente remove o oxigênio da biomassa triglicérica pré-tratada, separando o CO₂ e a água de um fluxo de parafinas cerosas de faixa de diesel. Então um hidrocrackeamento seletivo é realizado, gerando uma mistura de diesel, BioQAv e nafta/gasolina, com rendimentos (%) variando entre 12 a 20, 10 a 15 e 4 a 12, respectivamente. O rendimento entre as frações é influenciado pela composição da matéria-prima, em termos de ácidos graxos/triglicerídeos [79]. O processo requer uma quantidade significativa de hidrogênio, pressão e utiliza catalisadores dispendiosos: a sensibilidade destes catalisadores às impurezas é um elemento crítico, em particular quando se alimentam óleos vegetais residuais e OCR. Portanto, os limites estritos de aceitação e os padrões de qualidade são aplicados à matéria-prima na porta de entrada, a fim de evitar envenenamento e desativação de catalisadores [80].

A pirólise pode ser eficazmente aplicada a lipídios e ácidos graxos para remover o oxigênio e gerar hidrocarbonetos. Uma vantagem potencial da pirólise sobre o hidroprocessamento é o fato de que o processo não requer hidrogênio, pressão e catalisadores, ou, alternativamente, pode ser executado com catalisadores de baixo custo, portanto, mais tolerantes a biomassas triglicéricas avariada como é o caso do OCR. Além disso, a pirólise pode ser melhor minimizada do que o hidroprocessamento e, portanto, poderia ser implementada em menor escala em unidade descentralizada, colocada próxima aos pontos de coleta de óleos residuais e bem integrada em uma economia circular local [81]. A pirólise dos lipídios também pode ser vista como um primeiro passo antes do

hidroprocessamento, capaz de fornecer um produto já amplamente desoxigenado aos passos finais de aprimoramento [82].

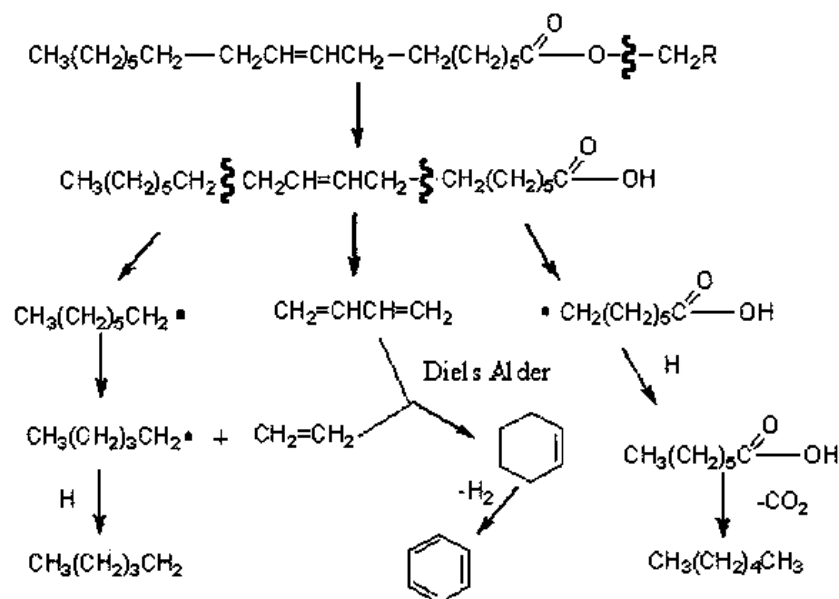
A pirólise de óleos vegetais para a produção de biocombustíveis foi usada por vários países na primeira e na segunda guerras mundiais, como a China, onde os hidrocarbonetos foram produzidos usando um sistema de lotes de pirólise de óleo de tungue [83]. A pirólise é uma tecnologia antiga que envolve a decomposição térmica da biomassa em atmosfera inerte e que resulta na produção de biocarvão (BC) (sólido), a fração líquida (BO) e gasosa (biogás (BG)). O rendimento e as propriedades dos produtos formados são fortemente afetados pelos parâmetros do processo, como o modelo do reator de pirólise, parâmetros pirolíticos (temperatura, taxa de aquecimento, pressão e catalisador) e tipo e características da biomassa (tamanho, composição, origem, forma e estrutura da partícula) [64, 72, 84].

Estudos foram realizados com o intuito de se propor um mecanismo de craqueamento térmico de biomassas triglicéridicas. Inicialmente, Chang e Wang, 1947 [85], propuseram um esquema de 16 tipos de reação para a decomposição térmica de triglicérides. A clivagem das moléculas de triglicerídeos origina uma mistura de hidrocarbonetos de cadeias menores e compostos oxigenados, como alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Teixeira e Sousa, 2013 [86] propuseram um mecanismo de fracionamento em duas etapas: primeiro (craqueamento primário), espécies ácidas (principalmente FFA) são formadas durante a decomposição térmica de triglicerídeos por quebra de ligações C-O do grupo carboxílico, então (craqueamento secundário) os produtos da primeira reação são convertidos em compostos orgânicos de menor comprimento de cadeia, incluindo hidrocarbonetos saturados e/ou insaturados. O tipo de catalisadores seria seletivo nas reações secundárias: por exemplo, os zeólitos favorecem a formação de compostos aromáticos.

O efeito do craqueamento primário em moléculas saturadas de triglicerídeos foi estudado por Alencar et al., 1983 [42] que, basicamente segue a teoria do radical livre. Schwab et al., 1988 [87] investigaram a pirólise do óleo

de soja, propondo um mecanismo que considerasse a presença de ácidos graxos insaturados em moléculas de triglicérides. Neste caso, a presença de instauração aumenta a clivagem na proximidade de ligações duplas (isto é, na posição α , β de $C=C$) dos ácidos graxos, levando à formação de alcanos C_5 a C_{10} . Um modelo detalhado do mecanismo de reação do óleo de canola foi proposto por Idem et al., 1997 [88], que realizaram uma investigação experimental de pirólise catalítica para estudar as reação de craqueamento considerando os ácidos graxos saturados e insaturados, bem como a decomposição dos compostos oxigenados pesados (formados após a polimerização) por diferentes rotas. A decomposição inicial de triglicerídeos ocorre com clivagem de ligações C-O (gerando ácidos graxos e acroleína como intermediários), ou ligação C-C na posição β (remoção completa de grupo carboxílico) levando à formação de ligação $C=C$ devido à ausência de hidrogênio. No entanto, a clivagem nas proximidades de ligações $C=C$ das cadeias de ácidos graxos insaturados pode ocorrer simultaneamente. Esses estudos mostraram a complexidade das reações de pirólise e a grande variedade de produtos formados a partir do único craqueamento de moléculas de triglicerídeos. Dadas as dificuldades em entender um mecanismo de reação bem definido, Zhenyi et al., 2004 [89] estudaram o mecanismo de pirólise de triglicerídeos com foco na degradação térmica da trioleína, selecionada como estrutura de referência para óleos vegetais. Eles mostraram que a clivagem da ligação C-O ocorre à temperatura de cerca de 288 °C, enquanto a ligação C-C na posição β ocorre a cerca de 388-426 °C. No entanto, a pirólise inicial (a temperaturas acima de 400 °C) pode começar com a clivagem contemporânea de ligações C-O e ligações β de ligações $C=C$. A Figura 6 traz o resumo do mecanismo de craqueamento proposto pelos autores, sendo possível observar a formação das parafinas, olefinas e aromáticos além da produção dos gases.

Figura 6: Mecanismo simples da pirólise de óleo vegetal (triglicerídeos). Fonte: Zhenyi et al. (2004) [89].



O papel da insaturação das cadeias de ácidos graxos no craqueamento térmico permanece incerto. Em geral, a presença de insaturação favorece o craqueamento na proximidade de ligações C=C, mas o nível de energia de craqueamento correspondente depende de sua posição ao longo da cadeia de carbono, da temperatura e do tipo de catalisadores. Além disso, a energia das ligações C-C nos n-alcanos diminui em direção ao centro da molécula [32]. Em resumo, a compreensão do exato mecanismo de reação da decomposição térmica dos lipídios ainda permanece um desafio devido às múltiplas reações de craqueamento e re-polimerização que ocorrem durante a pirólise.

Contudo, o processamento pirolítico recebeu mais atenção recentemente por terem alcançados valores acima de 80% de massa em rendimento de BO em condições de temperatura ideais (>500 °C) e em tempo de residência curto (~1 s). O BO têm sido considerado como candidato promissor para substituir os combustíveis derivados de petróleo para geração de energia, calor e extração de produtos químicos valiosos [58, 90 – 92]. Muitos estudos com a finalidade de produção de biocombustíveis a partir de BO de biomassas triglicéricas foram relatados, como torta de soja [93], óleo de soja [53, 94], resíduo de azeite [95],

óleo de girassol usado [96, 97], resíduos óleo de peixe [91, 98], óleo de palma [99, 100], óleo de fritura [101 – 104] e resíduos industriais gordurosos (lodo de soja, sebo bovino e de aves) [105, 106].

Com o objetivo de produção de biocombustíveis, pesquisadores obtiveram diversos rendimentos de BO, bem como diferentes fontes de biomassa triglicélicas e projeto de reator pirólítico. Como exemplo destes rendimentos para a obtenção de biocombustíveis, Buzetzki et al., 2011 [103] avaliaram o craqueamento catalítico de OCR onde seus rendimentos de condensados não tratados (BO + fração aquosa) ficaram entre 85 e 93% em massa, além de coque e gases não condensáveis entre, 3 a 7%, e 4 a 9% em massa, respectivamente.

Outros exemplos importantes são os trabalhos de Meier et al. onde investigaram a pirólise rápida de resíduos de óleo de peixe [107], resíduos de óleo de cozinha [101, 102] e óleo de soja [83] em um reator de pirólise contínuo semi-piloto. A pirólise rápida de óleo de peixe foi realizada usando temperatura de 525 °C e fluxo de alimentação em 3,0 kg h⁻¹ com rendimento de BO entre 72 a 73% em massa [107]. As frações de destilação do BO foram caracterizadas físico-quimicamente e obtiveram resultados semelhantes às exigências da ANP nº 65 [108]. A pirólise rápida de OCR foi realizada nas temperaturas de 475, 525 e 575 °C, 50% em massa de água e fluxo de alimentação de 3,0 kg h⁻¹. Os rendimentos de BO, coque e BG variaram entre 56 e 77%, 0 a 17% e 20 a 44% em massa, respectivamente [101]. Já a pirólise rápida de OCR nas temperaturas de 475, 500 e 525 °C, e com fluxos de alimentação variando entre 0,78 e 3,65 kg h⁻¹, os resultados de rendimento de BO variaram entre 49,5 e 75,2% em massa e as análises de GC (*Gas chromatography*) identificaram a presença de hidrocarbonetos e ácidos carboxílicos em altas concentrações. O rendimento máximo de BO leve foi de 78,4% em massa obtido a 525 °C e fluxo de alimentação de 0,78 kg h⁻¹, enquanto que o rendimento máximo de BO foi de 52,4% em massa a 475 °C e fluxo de alimentação de 2,86 kg h⁻¹ [102]. A pirólise rápida de óleo de soja foi realizada a 450, 525 e 600 °C, com umidade entre 0,5 e 10% em massa e fluxo de alimentação de 3 kg h⁻¹. Os rendimentos de BO variaram entre 34,2 e 91,7% em massa. As frações de destilação do BO obtidas

a 450 °C com 10% de água continham 10,74% de gasolina, 70,77% de diesel verde e 18,49% em massa de bio-óleo pesado [83].

A utilização de pirólise para a produção de BioQAv a partir de biomassas triglicéricas vêm sendo amplamente estudada. Almeida et al. (2016) [109] estudou a pirólise e craqueamento catalítico de gorduras residuais, óleos e graxas para produzir BO com característica físico-químicas semelhantes às exigidas aos BioQAv. Seguindo esta tendência, bem como aspectos como subutilização, descarte indevido e riscos ao meio ambiente [16, 43, 44, 49], o OCR surge como alternativa de biomassa para a produção de BioQAv.

1.2.1. Pirólise catalítica de biomassas triglicéricas

Diversos estudos sobre pirólise de biomassa triglicéricas foram realizadas, contudo, Zheng et al., 2010 [110] relatam que o processamento pirolítico de óleos vegetais é difícil de ocorrer sem nenhum processo de atualização, como o uso de catalisadores, por exemplo. Isso porque os produtos de pirólise direta têm alto teor de oxigênio, alto valor ácido, bem como alta condensação e pontos de filtro a frio, que impossibilita de serem aplicados diretamente na combustão do motor [111]. Sendo assim, a pirólise catalítica é uma opção interessante para a atualização do bio-óleo devido à sua simplicidade e baixo custo de capital quando a infraestrutura de refinaria existente é usada para integrar o bio-óleo produzido [112].

Os catalisadores podem ser usados para melhorar a qualidade dos produtos de pirólise, por duas rotas: (i) atualização catalítica do bio-óleo como o processo a jusante, ou seja, após condensação, usando catalisadores metálicos ou bifuncionais (hidrogenantes e ácidos); (ii) outra rota compreende a melhoria por pirólise catalítica integrada, na qual o catalisador é adicionado ao sistema de pirólise. Embora o rendimento de compostos orgânicos condensáveis tenda a diminuir neste sistema, há um aumento significativo na qualidade do produto em termos de baixo teor de oxigênio e aumento do PCS [113, 114]. A seletividade do produto também é uma característica atraente da pirólise catalítica, sendo a

seletividade dependente do tamanho do poro do catalisador e da natureza dos sítios ativos [115].

O melhoramento catalítico dos voláteis antes de sua condensação é atualmente considerada como o método mais promissor para minimizar as características negativas do bio-óleo. Durante o processo de melhoramento catalítico, os teores de compostos oxigenados são minimizados em forma de umidade (H_2O) e desoxigenação (CO_2) do bio-óleo, a massa molecular é reduzida, e alguma massa de bio-óleo é reduzida em favor de BC e BG. O catalisador ideal deve ser altamente ativo, seletivo para determinados produtos, resistente à desativação, prontamente reciclado e barato. Diferentes catalisadores têm mecanismos diferentes para eliminar o oxigênio e catalisar outras reações desejadas [124, 125].

No processo de pirólise catalítica, os rendimentos e a qualidade dos produtos de pirólise estão intimamente relacionadas com a acidez/basicidade e tamanho, estrutura e distribuição dos poros do catalisador [117]. Muitos catalisadores heterogêneos diferentes foram testados na atualização do vapor de bio-óleo, variando de zeólitos [118], óxidos metálicos [119], materiais ácidos mesoporosos [120] e zeólitos dopados com metal [121].

A maioria dos catalisadores utilizados na melhoria de bio-óleos são suportados, o que significa que o catalisador de metal é disperso em um material diferente e mais barato, como carbono, óxidos, sílica (SiO_2) ou alumina (α ou γ - Al_2O_3). Os catalisadores suportados são rentáveis e geralmente podem ser usados em temperaturas mais altas devido à resistência das partículas de metal dispersas à sinterização ou à fusão em conjunto [122]. Além disso, o próprio suporte pode atuar como um catalisador. O suporte de Al_2O_3 é considerado como um suporte fracamente ácido devido à maioria dos Al-octaedros na estrutura [123].

O trabalho na literatura tem focado até agora em catalisadores ácidos que favorecem a desoxigenação principalmente através de reações de descarbonilação e desidratação, o que tende a aumentar a produção de compostos aromáticos, como o benzeno, tolueno e xileno. O catalisador ácido

mais testado até agora, a zeólita ZSM-5, devido à sua estrutura microporosa tridimensional única e à acidez de Brønsted relativamente forte, maximiza o rendimento de hidrocarbonetos aromáticos e minimiza a formação de coque [124]. No entanto, metais alcalinos como K, Na, Mg e Ca, que são constituintes comuns encontrados na biomassa como cinzas residuais, são depositados nos sítios ácidos do catalisador, tornando-o inativo e menos seletivo. Este efeito se mostra se intensifica quando utilizado o catalisador de maneira *in situ*, ou seja, em contato direto com a biomassa. Além disso, a desativação hidrotérmica resulta em perda adicional de atividade do catalisador [125]. Ou seja, a alta taxa de desativação do catalisador e, portanto, sua taxa de composição [112], combinada com o alto preço da zeólita, ~5000 euros/ton para a ZSM-5, podem, portanto, tornar a tecnologia economicamente insustentável [126].

Uma situação que vale ressaltar é que a estrutura química de íons naturalmente presentes nas biomassas podem ter efeitos catalíticos sob condições de reação de pirólise [113]. Este efeito sobre os produtos de pirólise foi observado com os componentes inorgânicos mais abundantes da biomassa como sílica, Na, K, Mg e Ca [127]. Os efeitos catalíticos de inorgânicos encontrados nas cinzas foram analisados por Patwardhan et al., 2010 [128] que estudou a pirólise de celulose pura na presença de cinza de *switchgrass*, uma mistura representativa de sais solúveis em água de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Os rendimentos comparativos de cada espécie química foram alterados, mas as próprias espécies individuais não foram afetadas. Portanto, é importante levar em consideração que a pirólise é inerentemente um processo catalítico, a menos que seja pré-tratada [122]. No processo de co-processamento, podemos afirmar que este efeito pode se dar por todas as biomassas envolvidas (mais de uma), no caso deste trabalho, o EB se destaca pelo alto teor de cinzas (itens 4.1.1 e 4.1.4.).

Chen et al., 2014 [91] e Wang et al., 2017 [80] introduziram uma configuração de pirólise de dois estágios, onde o catalisador é colocado na parte inferior e superior da matéria-prima e atua como leito fixo. Com base nessa configuração, não ocorre contato direto entre a matéria-prima e o catalisador, pois esses dois componentes são separados por lã de quartzo. A decomposição

térmica da matéria-prima ocorre primeiro, seguida pela atualização catalítica dos principais produtos de vapor em contato com a camada de catalisador.

Sendo assim, neste trabalho foi avaliada a interferência sinérgica de 2 catalisadores de metais de transição suportados em alumina ($\text{Mo-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mo-Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), seus suportes puros ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), e o catalisador denominado CSi. Também avaliou-se a influência da sílica gel (SiO_2), buscando simular a influência do EB, uma vez que o silício foi o inorgânico mais abundante da biomassa, como pode ser observado no item 4.1.4. A forma de aplicação e acondicionamento dos catalisadores no reator pode ser observado no item 3.3.

1.2.2. Co-processamento pirolítico

Apesar do BO ser ambientalmente amigável, pois contribui minimamente para a emissão de GEE [129] e mostrar-se um produto promissor, sua característica de eficiência de combustão ainda permanece abaixo do combustível fóssil. Neste caso, a alta presença de compostos oxigenados é responsável por este problema, além de problemas de corrosão e instabilidade [64, 130].

Portanto, os esforços para eliminar o conteúdo de oxigênio estão se tornando uma prioridade. Como o OCR é uma matéria-prima rica em hidrogênio, a co-pirólise dele com EB surge como um conceito inovador no melhoramento da qualidade e quantidade de BO. Este co-processamento se mostra simples e eficaz, o que são características especialmente importantes no desenvolvimento ou atualização de uma técnica para a produção de biocombustíveis a preços competitivos [6, 131]. A este respeito, a ideia de co-pirólise atende a esses dois critérios, pois é um processo que envolve duas ou mais matérias-primas diferentes, sem precisar de qualquer melhoria no processo ou equipamentos [132].

Além disso, o principal benefício do uso do método de co-pirólise é o fato de que o volume de resíduos pode ser reduzido significativamente à medida que

mais resíduos são consumidos como matéria-prima. Reduzindo assim a necessidade de aterros sanitários, economizando custos para tratamento de resíduos e resolvendo vários problemas ambientais [133]. Sendo assim, a co-pirólise poderia ser proposta como um procedimento alternativo de gestão de resíduos para o futuro, impactando significativamente na redução de resíduos e reforçando a segurança energética [132]. Além disso, do ponto de vista econômico, Kuppens et al., 2010 [134] investigou as consequências econômicas dos efeitos sinérgicos da co-pirólise rápida, concluindo que o uso de técnicas de co-pirólise é mais lucrativo do que a pirólise da biomassa e que também tem potencial para desenvolvimento comercial, promovendo a gestão de resíduos, aumentando a independência energética e resolvendo preocupações ambientais [84, 135]

O co-processamento pirolítico é uma atualização à técnica com o objetivo de melhorar a qualidade dos bio-óleos [80, 92, 132]. A chave bem-sucedida desta atualização é principalmente o efeito sinérgico, que quimicamente se define pela reação dos radicais voláteis de diferentes materiais durante o processo de pirólise, apontado como principal responsável por todas as melhorias na qualidade e quantidade do BO [130, 136, 137]. Önal et al., 2014 [138] explicam que vários radicais durante a co-pirólise podem ser formados da seguinte forma: iniciação, formação de radicais secundários [despolimerização, formação de monômeros, reações de transferência de hidrogênio favoráveis e desfavoráveis, transferência de hidrogênio intermolecular (formação de parafina e dienos), isomerização via grupos vinílicos], e terminação por desproporção ou recombinação de radicais. De acordo com o objetivo composicional do BO, pode-se obter uma sinergia positiva ou negativa, este resultado está diretamente relacionado com o tipo, proporção e contato entre as matérias-primas durante a co-pirólise, temperatura e taxa de aquecimento, catalisadores e doadores de hidrogênio [139, 140].

A co-pirólise tem um parâmetro especial que é a razão entre as matérias-primas. Esse parâmetro é muito importante, pois, tem um efeito significativo quanto à produção de BO extra. Sharypov et al., 2002 [141] conduziram um estudo sobre co-pirólise de biomassa de madeira e uma mistura de polímeros

sintéticos. O estudo concluiu que o parâmetro mais importante para a produção de líquidos foi a relação biomassa/plástico na matéria-prima. A mesma tendência também foi encontrada por Abnisa et al., 2013 [142], que realizaram um estudo sobre co-pirólise de resíduos de casca de palmeira e poliestireno. O estudo incluiu triagem de três parâmetros efetivos (temperatura, taxa de alimentação e tempo de reação) e um estudo de otimização usando metodologia de superfície de resposta. Contudo, seus resultados mostraram que a relação entre as biomassas de alimentação foi a variável mais significativa nos rendimentos de BO.

Estudos mostraram que a co-pirólise de OCR com biomassa lignocelulósica melhorou com sucesso a quantidade e a qualidade do BO. Chen et al., 2014 [91] co-pirolisaram OCR com resíduos de espiga de milho, em condições de 550 °C e proporções 1:1, obtiveram rendimento de 68,6% em massa de BO com capacidade energética de 32,78 MJ kg⁻¹. Outro exemplo é Wang et al., 2017 [80] onde investigaram a co-pirólise catalítica de OCR com resíduos de chá onde se considerou a temperatura de 600 °C ideal pelo fato de maior produção de aromáticos e olefinas, compostos exigidos à biocombustíveis como BioQAv.

O incremento de compostos aromáticos via co-processamento com biomassa lignocelulósica é esperada uma vez que estes são compostos abundantes em BO deste tipo de biomassa, principalmente em biomassa com composição majoritária de lignina, que é o caso do EB. Como aponta Saraeian et al., 2019 [143] é difícil apontar um mecanismo preciso sobre o craqueamento pirolítico de biomassa lignocelulósica, contudo, podemos apontar os produtos primários de pirólise acordo com a matéria precursora, como mostra a Figura 7.

2.OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar através de experimentos de co-pirólise e de pirólise catalítica a produção de bio-óleo com composição química próxima ao querosene QAv-1 empregando óleo de cozinha residual, co-processado com esterco bovino e sob aplicação de catalisadores.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar as biomassas quanto à origem, conteúdo energético, elementar e composição.
- Avaliar a influência do co-processamento pirolítico de biomassa triglicérica (OCR) com biomassa lignocelulósica (EB) na qualidade do bio-óleo;
- Avaliar a ação catalítica sobre a pirólise de biomassa triglicérica (OCR);
- Avaliar os rendimentos dos produtos dos processos de co-pirólise e pirólise catalítica;
- Analisar quali-quantitativamente os gases produzidos pelos processos de craqueamento térmico (co-pirólise e pirólise catalítica);
- Caracterizar a composição dos bio-óleos produzidos via co-pirólise e pirólise catalítica;
- Determinar os rendimentos dos bio-óleos de hidrocarbonetos na faixa de bioquerosene (BioQAv);

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Planejamento experimental

Com o objetivo de melhorar a qualidade do bio-óleo de pirólise de biomassa triglicéridica para a produção de biocombustíveis, realizou-se os experimentos de co-processamento de óleo de cozinha residual (OCR) com esterco bovino (EB) e aplicação *ex situ* de catalisadores sobre o processo de pirólise catalítica de OCR. O fluxograma apresentado na Figura 8 exhibe a sequência de trabalhos experimentais desenvolvidos neste trabalho de acordo com seus respectivos objetivos.

Figura 8: Fluxograma experimental.



O co-processamento de OCR com EB também proporciona a adição de compostos aromáticos, que desempenham papel importante nas propriedades físico-químicas do BioQAv.

3.2. Caracterização da biomassa

3.2.1. Fonte de biomassa

O esterco bovino (EB) foi colhido em um sítio na zona rural da cidade de Cícero Dantas – Bahia, localizada com coordenadas aproximadas de latitude -

10.597708 e longitude -38.439736. Neste caso, não havia registro ou controle efetivo da dieta do rebanho, contudo, as porções foram recolhidas tanto em pasto aberto (dieta predominante de capim) quanto próximo ao curral, onde é oferecida ao rebanho a dieta massiva (ração, sal mineral e milho).

Após a coleta, a biomassa passou por uma etapa de secagem ao sol, durante 15 dias, posteriormente, houve uma seleção rápida das impurezas (gravetos, milhos indigestos, solo, etc) e então foi triturado em moinho com uma peneira de 48 *mesh* (abertura de 0,30 mm).

O óleo de cozinha residual (OCR) foi obtido em coleta doméstica, sendo composto por óleo de soja utilizado em frituras de diversos alimentos, posteriormente filtrado em papel filtro.

3.2.2. Análise imediata

As análises imediatas (umidade, carbono fixo, voláteis e cinzas) foram realizadas de acordo com a ASTM D1762-84(13) [144].

3.2.3. Análise elementar (CHN)

A análise elementar da biomassa foi realizada em um equipamento LECO CHN628 e os resultados tratados em software CHN628 versão 1.30. O equipamento operou com Hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%). A temperatura do forno foi programada para 950 °C e a temperatura do *Afterburner* a 850 °C. O equipamento foi calibrado com padrão de EDTA (41,0% de C, 5,5% de H e 9,5% de N), utilizando um intervalo de massa entre 10-200 mg. O padrão e as amostras foram analisados usando 100 mg de amostras orgânicas e 200 mg para amostras inorgânicas em uma folha de estanho. O teor de oxigênio foi obtido por diferença a partir da Equação 2:

Equação 2: Cálculo do teor de oxigênio das amostras.

$$\% \text{ O} = [100 - (\% \text{ C} + \% \text{ H} + \% \text{ N} + \% \text{ Cinza})] \quad (2)$$

A determinação do poder calorífico superior (PCS) da biomassa foi estimado a partir da composição elementar (% em massa de C, H e O), utilizando a equação proposta por Choi et al. (2014) [145], conforme a Equação 3.

Equação 3: Equação proposta para obtenção do PCS teórico.

$$\text{HHV} = 0,2322 * (\% \text{ C}) + 0,7640 * (\% \text{ H}) + 0,1325 * (\% \text{ O}) - 0,4479 \quad (3)$$

3.2.4. Índice de acidez

Aproximadamente 10 g do óleo de cozinha residual (OCR) foi dissolvido em 25 mL de etanol em um erlenmeyer de 125 mL, e titulado com uma solução de NaOH previamente padronizada com biftalato de potássio, resultando numa concentração de 0,0990 mol L⁻¹. Uma solução alcoólica de fenolftaleína a 1% foi utilizada como indicador. De igual modo, foi realizada uma titulação do branco, e o volume da solução de NaOH gasto na titulação do branco foi subtraído do volume gasto na titulação da amostra. O índice de acidez é expresso em mg de KOH g⁻¹ de amostra e pode ser calculado conforme a Equação 4:

Equação 4: Cálculo de índice de acidez.

$$\text{Índice de acidez (mg de KOH g}^{-1}\text{)} = \frac{V \times C \times 56,1}{m} \quad (4)$$

V = volume em mL da solução de NaOH gasto na titulação da amostra já descontado o branco;

C = concentração da solução de NaOH (0,0990 mol L⁻¹);

m = massa do óleo de algodão utilizada.

3.2.5. Composição dos ácidos graxos

A composição dos ácidos graxos (FFA) foi determinada por processo de transesterificação dos FFA em FAME (*Fatty Acid Methyl Esters*). Para tal, uma gota do óleo de cozinha residual (OCR) foi esterificada com 1 mL de metanol e 1 gota de H_2SO_4 . A mistura foi agitada e depois aquecida durante 30 minutos a 60 °C. Posteriormente, 1 mL de heptano e 2 mL de solução de NaCl 10% foram adicionados. Após a separação das fases, a parte apolar foi recolhida e analisada por cromatografia gasosa – espectrometria de massa (GC-MS) de acordo com o item 3.4.2.2.

3.2.6. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige-21, nas seguintes condições: intervalo de varredura 4000 a 400 cm^{-1} , resolução 16 cm^{-1} , 40 *scans*. As amostras de OCR e EB foram preparadas por maceração em meio a KBr (3–5%) e prensadas para a obtenção de uma pastilha para análise.

3.2.7. Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX)

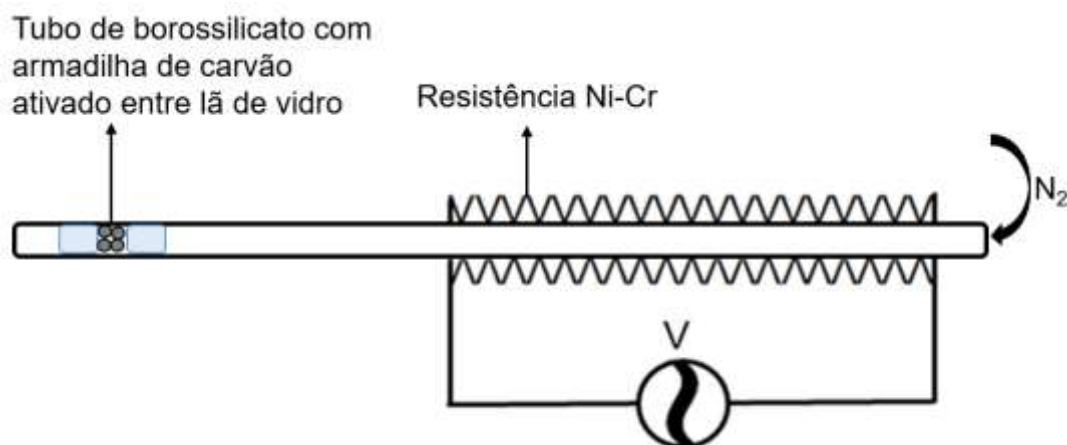
Nas análises por EDX um filme da amostra foi formado entre folhas de filme de *Mylar* (espessura 0,05 mm). A amostra de EB foi incidida por um feixe de raios-X que excitam os elétrons de valência dos átomos os quais ao retornarem ao estado fundamental emitem radiação de fluorescência de raios-X que são receptadas em um detector seletivo para um comprimento de onda específico. Foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX-720/800HS, equipado com um tubo gerador de raios-X de ródio, um detector de silicone, um colimador de 10 mm e sistema de resfriamento com nitrogênio líquido.

3.3. Processo pirolítico em microescala

O sistema de micropirólise foi confeccionado pelo Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa - PEB, no qual o reator consiste de um tubo de vidro borossilicato com 20 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro interno (8 mm de diâmetro externo) que é acomodado em um forno de cerâmica de 11 cm equipado com uma resistência de Níquel-Cromo com $8\ \Omega$. Uma linha de nitrogênio com fluxo de aproximadamente $2,5\ \text{mL min}^{-1}$ é acoplada na extremidade inicial do tubo, e na outra, um cartucho contendo carvão ativado e lã de vidro, o qual funciona como armadilha para o bio-óleo produzido (Figura 9)

Figura 9).

Figura 9: Sistema de micropirólise *off-line* desenvolvido pelo grupo PEB.



O experimento como um todo foi realizado em triplicata. Para as pirólises das biomassas isoladas foram acondicionadas no interior do tubo 100 mg de cada material, adotando esta massa como padrão fixo para o OCR, e calculando as massas das proporções de EB (10, 15, 20, 30 e 50%) sobre a massa fixa de OCR. Ou seja, para 10% de EB, foram adicionados 100 mg de OCR e 11,11 mg

de EB, como mostra a Tabela 2. Para o experimento de co-pirólise, as biomassas foram acondicionadas no reator sendo o EB adicionado primeiro e posteriormente o OCR, isso porque o OCR é líquido, sendo possível sua permeabilização sobre o EB, ou seja, apesar de adicionados separadamente, a acomodação das biomassas se deu de maneira misturada e em contato direto.

Tabela 2: Proporções mássicas experimentadas no processamento co-pirolítico de óleo de cozinha residual com esterco bovino.

Amostra (mg)	Massa OCR	Massa EB
OCR	100,0	-
10%	100,0	11,1
15%	100,0	17,6
20%	100,0	25,0
30%	100,0	42,8
50%	100,0	100,0
EB	-	100,0

Para o processamento pirolítico catalítico do OCR o valor de 100 mg se manteve, tendo como 33% *m/m* (50 mg) a quantidade dos catalisadores. Esta proporção elevada de catalisadores se dá pela intenção de analisar a efetividade dos catalisadores em excesso. Os catalisadores utilizados foram fornecidos pelo “*Grupo de Reactores Químicos y Procesos para la Valorización de Recursos Renovables, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía s/n, 31006, Pamplona, España*”, sob a supervisão do Prof. Dr. Luis Gandía Pascual, sendo dois catalisadores de metais de transição suportados em alumina (Mo-Ni/ γ -Al₂O₃ e Mo-Co/ α -Al₂O₃), seus suportes puros (γ -Al₂O₃ e α -Al₂O₃) o catalisador denominado CSi, além da sílica gel (SiO₂) da marca Sigma-Aldrich, 60 Å de tamanho de poro, 70-230 *mesh* e 63-200 μ m.

Os dados de caracterização dos catalisadores estão sendo realizados pelo grupo de pesquisa o qual os confeccionaram, contudo, sabe-se que a composição massica dos metais de transição sobre os suportes diferem entre os catalisadores, sendo possível observar uma variação não só quanto à natureza

dos metais Co e Ni como também a diferença entre as quantidades de Mo, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Composição mássica dos catalisadores contendo metais de transição. Fonte: *General de Apoyo a la Investigación – SAI, Universidad de Zaragoza* via ICO-OES.

Composição (% m/m) dos Metais de Transição		
	Mo	Co
Mo-Co	8,9	1,8
	Mo	Ni
Mo-Ni	5,0	0,3

O acondicionamento das biomassas e catalisadores foram suportados com lâ de vidro, no início da secção da resistência, como mostram a Figura 10 e a Figura 11. Para a execução do processamento pirolítico a 500 °C, a taxa de aquecimento foi regulada para 250 °C min⁻¹. Após alcançado a temperatura de processamento (500 °C), manteve-se nesta por mais 30 segundos. O sistema então é desligado e submetido ao resfriamento forçado como auxílio de um ventilador.

Figura 10: Acondicionamento das biomassas para o co-processamento pirolítico.

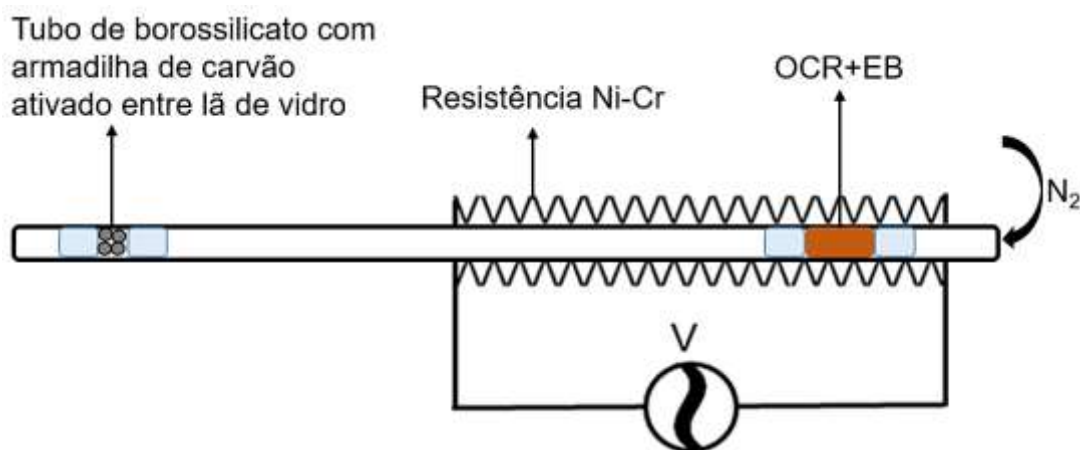
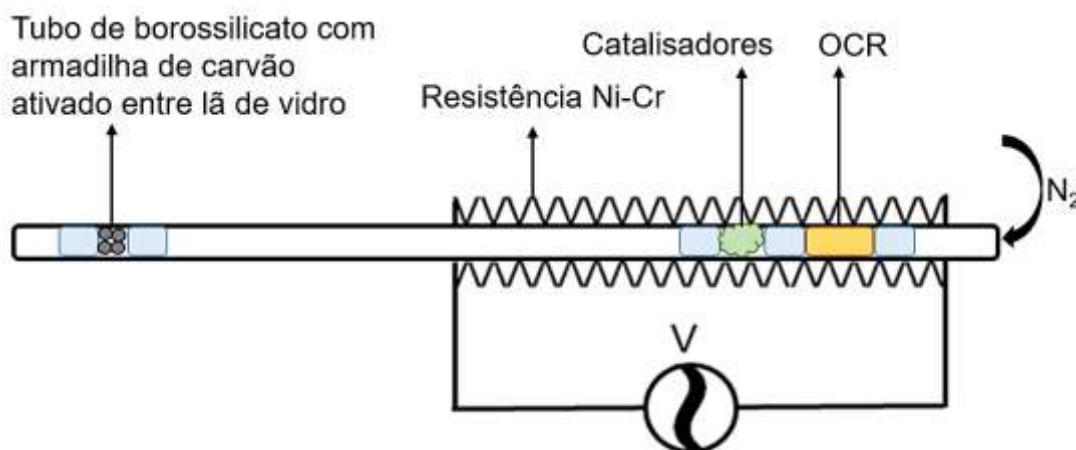


Figura 11: Acondicionamento do óleo de cozinha residual e catalisadores para o processamento pirolítico catalítico.

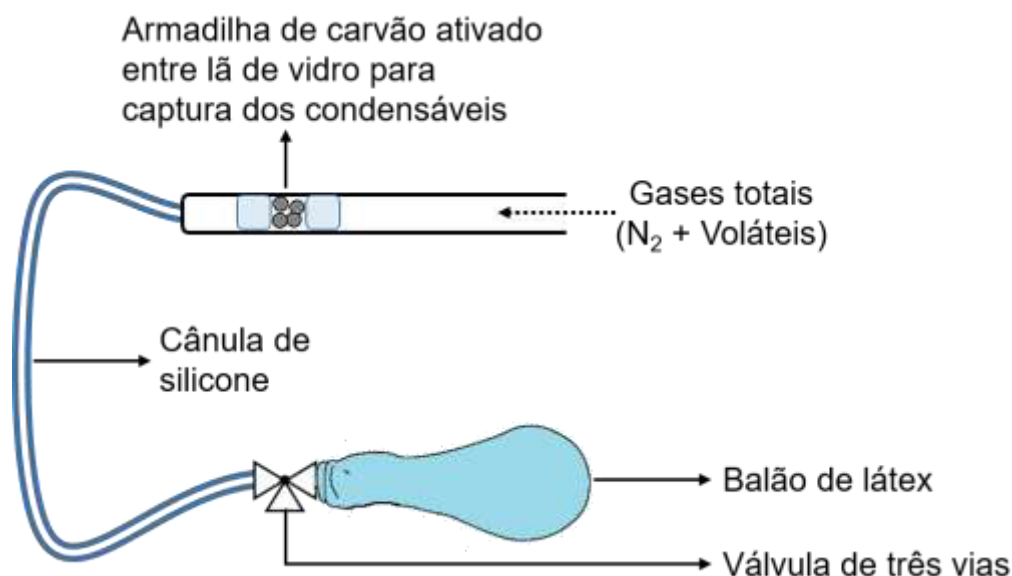


Ao atingir a temperatura ambiente o bio-óleo foi eluído com o auxílio do solvente tetrahidrofurano, previamente destilado, e recolhido em um balão volumétrico com capacidade de 5 mL. O volume foi transferido para um frasco amostrador para posteriores análises.

3.3.1. Coleta do Biogás no sistema de micropirólise

Para a coleta do BG durante o processo de pirólise, foi acoplado à saída do reator uma cânula de silicone com o auxílio de politetrafluoretileno (Teflon®), que tem o papel de vedar vazamentos e é resistente a elevadas temperaturas. Na saída da cânula foi acoplado uma agulha que, com o auxílio de uma válvula de três vias, injeta o biogás em um balão de látex previamente esvaziado em vácuo. A Figura 12 traz uma ilustração sobre o sistema de coleta do BG.

Figura 12: Sistema de coleta do biogás dos processos de co-pirólise e pirólise catalítica.



3.4. Caracterização dos produtos de pirólise

3.4.1. Caracterização dos Biogás

3.4.1.1. *Cromatografia gasosa com Detector de condutividade térmica (GC-TCD)*

Imediatamente após a coleta dos biogases como demonstrado na Figura 12, a composição química foi avaliada em um micro-GC, modelo Agilent 490 Micro GC Biogas Analyzers, composto por um gabinete de canal duplo, incluindo uma coluna de 10 metros CP-Molsieve 5Å e uma segunda coluna de 10 metros CP-PoraPLOT U, ambos operando com detector por condução térmica (TCD) empregando as condições de análise apresentadas na Tabela 4.

A primeira coluna (peneira molecular com 5 Å de tamanho de poro) é responsável por determinar hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e monóxido de carbono, utilizando argônio com 99,999% de pureza como gás de arraste. A segunda coluna (*Pelicular Layer Open Tube*, Chrompack de polímeros porosos polar) é utilizada para determinar dióxido de carbono e hidrocarbonetos de C₁-C₄ átomos de carbono, utilizando hélio com 99,999% de pureza como gás de arraste.

Tabela 4: Condições do equipamento para análise do μ CG.

Parâmetros	Condições	Parâmetros	Condições
Coluna 1	10 m MS5A	Coluna 2	10 m PPU
Temperatura do injetor	50 °C	Temperatura do injetor	50 °C
Tempo de injeção	20 ms	Tempo de injeção	20 ms
Gás de arraste	Argônio	Gás de arraste	Hélio
Temperatura da coluna	70 °C	Temperatura da coluna	50 °C
Pressão inicial	25 psi	Pressão inicial	20 psi
Tempo de análise	140 s	Tempo de análise	140 s

Para a quantificação do biogás, foi realizado uma curva analítica construída a partir dos valores das áreas totais de cada espécie gasosa em função da porcentagem relativa do padrão analisado. No Apêndice I encontra-se um cromatograma do ponto médio (50 ms) do padrão gasoso enquanto que no Apêndice II encontra-se as curvas analíticas de cada espécie gasosa do padrão.

3.4.2. Caracterização dos Bio-óleo

Com os bio-óleos eluídos em 5 mL de THF previamente destilado, entende-se que a solução foi diluída 5x uma vez que para a quantificação dos rendimentos a curva de padrão externo de QAv tenha sido realizada em escala de $\mu\text{L mL}^{-1}$. Neste caso, não se observou a necessidade de posteriores diluições

das amostras para as análises em cromatografia gasosa, apesar de utilizado a configuração de *split* no método cromatográfico.

3.4.2.1. Cromatografia gasosa com Detector de ionização de chamas (GC-FID)

Os bio-óleos obtidos nos processos térmicos de pirólise catalítica e co-pirólise realizados em microescala foram caracterizados por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC-FID). O equipamento utilizado foi um GCxGC-FID LECO/Agilent 7890A operando em modo monodimensional. A aquisição e o processamento dos dados foram realizados com o software ChromaTOF 4.34. O desenvolvimento das análises foi de acordo com as condições da Tabela 5.

Tabela 5: Condições cromatográficas para as análises em GC-FID.

Parâmetros	GC-FID
Coluna 1	ZB-5 - 5% fenil, 95% dimetil polissiloxano (30 m x 0,32 mm d.i., 0,25 µm)
Programação do forno primário	50 °C (3 min); 6 °C min ⁻¹ a 290 °C (8 min);
Temperatura do injetor	280 °C
Temperatura do detector	300 °C
Proporção dos gases utilizados na chama do FID	N ₂ :H ₂ :Ar comprimido (30:40:450 mL min ⁻¹)
Modo de injeção	<i>Split</i> (1:20)
Gás de arrastre	Hidrogênio
Fluxo gás de arrastre	1,0 mL min ⁻¹
Volume de injeção	1 µL
Tempo de análise	51 minutos

A determinação do rendimento de bio-óleo com hidrocarbonetos renováveis na faixa do querosene (BioQAv) foi realizada por padronização externa, empregando um padrão de querosene comercial (QAv-1) como padrão externo. O Apêndice III mostra a curva analítica construída a partir dos valores das áreas totais em função da concentração do padrão analisado em que se obteve uma $R^2 = 0,9987$.

3.4.2.2. Cromatografia gasosa-Espectrômetria de massas (GC-MS)

O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu, modelo GC-2010Plus acoplado ao espectrômetro de massas modelo TQ-8040, injetor AOC5000Plus. Os dados foram adquiridos no modo de varredura linear (SCAN) na faixa de m/z de 40 a 550 Da. As condições de análise estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6: Condições cromatográficas de análise no GC-MS.

Parâmetros	GC-MS
Coluna	Rtx-5MS - 5% difenil, 95% dimetil polissiloxano (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m);
Programação do forno	50 °C (3 min); 6 °C min ⁻¹ até 290 °C (8 min)
Gás de arraste e fluxo	He 5.0, 1,00 mL min ⁻¹
Volume de injeção / Split	1,0 μ L / 1:40
Temperatura do injetor	280 °C
Temperatura da interface	300 °C
Fonte de ionização	Ionização por elétrons (70 eV)
Temperatura da fonte de íons	200 °C
Tempo de corte do solvente	2,7 min
Tempo de análise	51 min

4.RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização das biomassas

4.1.1. Análise imediata e elementar (CHN-O)

O teor de umidade é um importante parâmetro no desenvolvimento da pirólise, tendo consequência direta na quantidade e qualidade do BO. Uma das consequências do elevado conteúdo de umidade da matéria-prima pirolisada é a redução do poder calorífico do BO; desta forma, valores de umidade em torno de 10%, contribuem no sentido de minimizar o percentual de fração líquida resultante do processo [84]. Para minimizar custos operacionais ao processo, o EB utilizado neste experimento foi seco ao sol, resultando em uma umidade final de 10,92% (*m/m*). No caso da co-pirólise entre OCR e EB, apenas o EB contribuirá com o percentual de umidade, já que o OCR não apresentou umidade significativa. Portanto, levando em consideração as proporções estudadas (Tabela 2), o co-processamento terá variação no teor de umidade entre 0% (OCR puro) e 5,46% (50% de EB), além do EB puro (10,92%).

Com relação ao teor de cinzas, observou-se que o EB apresentou um valor de 39,85%, comparável ao valor encontrado por Wang et al., 2011 [146], que foi de 37,20%, porém, bastante superior aos valores de Yuan et al., 2017 [135]. O maior teor de cinzas no EB pode ser devido à grande quantidade de elementos minerais adicionados ao alimento [147], bem como das partículas de solo oriundas do processo de coleta da biomassa.

De maneira geral, cinzas são indesejáveis por estarem relacionadas a problemas de aglomeração, deposição e corrosão. Os silicatos e sulfatos alcalinos, por exemplo, possuem pontos de fusão próximos de 700 °C e tendem a se depositar nas paredes do reator [148]. Contudo, a pirólise, por ocorrer a temperaturas mais baixas (500 °C) do que a temperatura de combustão, é o processo mais adequado para a conversão de biomassa com um elevado teor de cinzas, tal como o EB, uma vez que permite recuperar o conteúdo inorgânico do EB via biocarvão, possibilitando a incorporação destes inorgânicos ao solo

como fertilizantes [146]. Em relação a composição elementar, uma vez que a biomassa de EB utilizada neste trabalho apresenta maior teor de cinzas comparado à Yuan et al., 2017 [135], espera-se portanto, valores inferiores nos teores da análise elementar, como podemos observar na Tabela 7.

Os valores de voláteis obtidos nos orientam para o rendimento de BO. Neste sentido, o EB apresentou valores próximos a 50%, enquanto que o OCR, como esperado, quase sua totalidade se volatiliza. Sendo assim, para o processo de co-pirólise, o rendimento de bio-óleo pode ser aumentada comparado à pirólise da biomassa lignocelulósica pura. O rendimento de biocarvão pode ser previsto levando em consideração a soma das frações de carbono fixo e cinzas que, neste caso, alcançariam rendimentos próximos a 55% para o processo de pirólise do EB puro.

Tabela 7: Resultados das análises imediata e energética (CHN).

Análise Imediata ^b e Análise elementar ^c (% <i>m/m</i>)				
	Este Trabalho		Wang et al. [80]	Yuan et al. [135] ^e
	OCR	EB	OCR	EB
Umidade	0,00±0,09	10,46±0,47	-	10,14
Voláteis	99,72±0,06	46,82±1,68	-	62,46
Cinzas	0,00±0,08	39,85±1,75	-	13,81
C. Fixo ^a	0,39±0,08	13,33±0,13	-	13,58
C	77,74±0,04	28,85±0,78	75,61	41,13
H	11,83±0,02	6,17±0,01	11,08	5,89
N	0,00±0,00	0,63±0,16	1,83	2,69
O ^a	10,44±0,01	24,50±0,95	11,63	49,92
H/C	1,61	1,22	1,43	-
PCS ^d	28,012	14,166	27,115	20,217

^a Calculado por diferença; ^b n=4; ^c n=2; ^d Valor teórico de acordo com a Equação 3; ^e Análise elementar medida em base seca livre de cinzas.

A presença de nitrogênio na composição da biomassa está diretamente relacionada com as emissões de óxidos de nitrogênio durante a combustão do produto final, e esses gases são poluentes ao ambiente, desta forma, quantidades diminutas deste elemento são desejáveis [17]. O OCR utilizado neste trabalho não apresentou quantidade detectáveis de N, enquanto que o EB

apresentou teores inferiores ao encontrados por Yuan et al., 2017 [135], sendo portanto, uma vantagem para produção de BioQAv.

Baixos teores de oxigênio na biomassa oportunizam a produção de BO com elevadas razões H/C [80, 101]. Neste sentido, as biomassas utilizadas neste trabalho demonstraram menores quantidades de oxigênio comparados à literatura, sendo favoráveis para a produção de BO com menores conteúdos de compostos oxigenados.

A razão H/C é um parâmetro importante introduzido por Chen et al., 1988 [149] mede o conteúdo relativo de hidrogênio de diferentes biomassa e bio-óleos e tem relação direta com a eficiência energético destes materiais. Neste trabalho, por se tratar de um processo pirolítico em microescala, não foi possível realizar análises elementares (CHN-O) dos bio-óleos, porém, como o OCR possui razão H/C superior ao EB (Tabela 7), o OCR pode fornecer hidrogênio ao EB, o que pode promover a conversão termoquímica [80], oportunizando assim um efeito sinérgico efetivo.

4.1.2. Composição dos ácidos graxos e índice de acidez do óleo de cozinha residual

Chang et al., 2017 [150] pirolisou um OCR oriundo de um estabelecimento comercial de Taiwan e, como mostra a Tabela 8, os resultados mostraram um alto valor para o índice de acidez deste óleo. Contudo, o OCR utilizado neste trabalho se diz respeito à óleo de soja utilizado em cozinha residencial, que tendem a serem descartados em menor estado de oxidação em comparação aos óleos utilizados no comércio, apresentando menor índice de acidez. Esta diferença no estado de oxidação também pode ser observada sobre a composição dos ácidos graxos uma vez que o OCR utilizado neste trabalho apresentou 81,70% de óleos insaturados, valores próximos ao encontrado na composição do óleo de soja ainda não utilizado.

A elevada concentração de ácidos graxos insaturados também tem influência direta sobre a composição final dos bio-óleos. Schwab et al., 1988 [87] indica que a presença de instauração aumenta a clivagem na proximidade de ligações duplas (isto é, na posição α , β de $C=C$) dos ácidos graxos.

Tabela 8: Composição de ácidos graxos e índice de acidez.

Índice de acidez ^a (mg de KOH g⁻¹); Composição de ácidos graxos ^b (% área relativa)			
	Este Trabalho	Chang et al. [150]	
	OCR	Óleo de Soja	OCR
Índice de Acidez	2,45	0,08	9,50
Ácidos Insaturados	81,70	85,00	68,00
Ácido Oleico	35,79	23,00	36,00
Ácido Linoleico	45,91	62,00	32,00
Ácidos Saturados	15,54	15,00	29,00
Ácido Palmítico	11,71	11,00	24,00
Ácido Esteárico	3,83	4,00	5,00
Outros	2,76	0,00	3,00

^a n=3; ^b n=2;

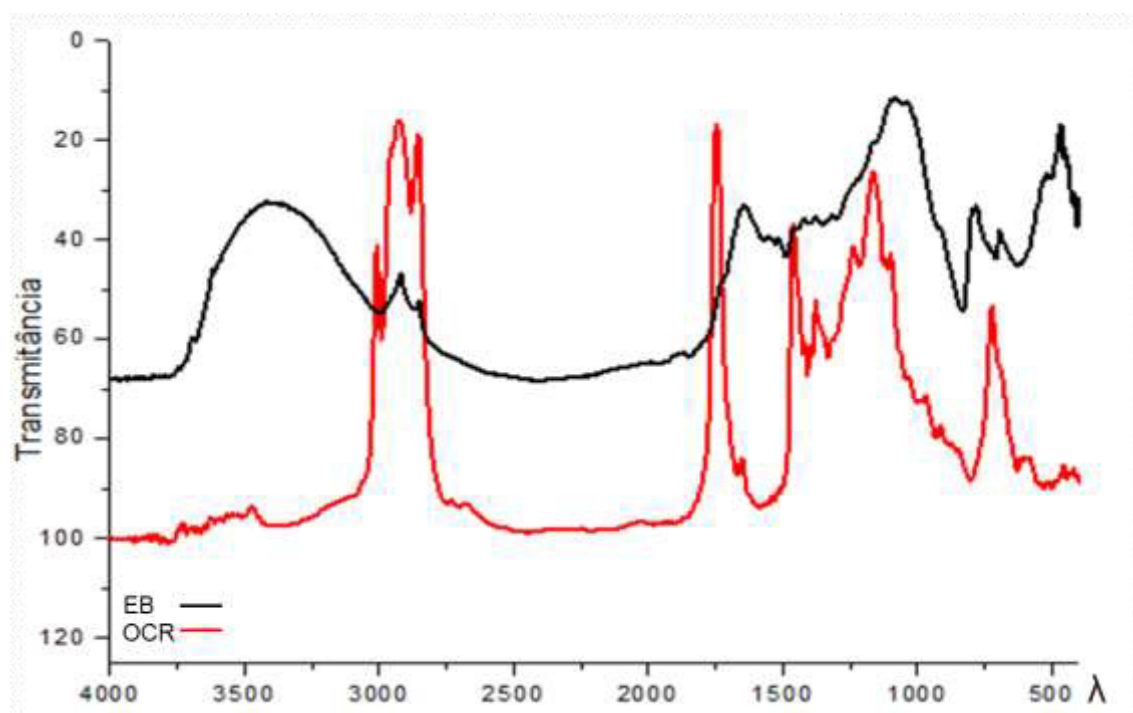
4.1.3. Espectros FTIR do óleo de cozinha residual e do esterco bovino

Enquanto as principais bandas de FTIR do EB são atribuídas aos componentes da matéria orgânica, vale ressaltar que algumas substâncias químicas inorgânicas presentes no EB podem causar interferências no espectro [67].

O espectro infravermelho do EB apresenta uma grande banda entre 3700 a 3000 cm⁻¹ referente a ligação O-H, atribuído a água, ácidos carboxílicos, álcoois e fenóis. Sinais localizados entre 2920 e 2855 cm⁻¹, indicam a presença de vibração de estiramento assimétrica e simétrica de grupos metileno (CH₂). A banda de absorção centrada em 1650 cm⁻¹ referente ao estiramento de ligações

C=C referentes a aromáticos. Nas regiões $1300\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ e $1200\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ apresentam sinais de ligações C-O atribuídos a ésteres insaturados e aromáticos. Em 784 cm^{-1} , o espectro apresenta um sinal característico da deformação de cadeias alifáticas não ramificadas contendo mais de 4 grupos CH_2 . Em regiões próximas a 690 cm^{-1} são atribuídas a anéis aromáticos monossustituídos. A banda em 460 cm^{-1} está relacionada à vibração de deformação do O-Si-O [151]. Isso se justifica pelo carreamento de solo durante a coleta do EB. No espectro do EB é possível visualizar algumas bandas referentes à diferentes grupos funcionais contendo oxigênio, os quais são derivados dos principais componentes da matéria-prima (celulose, hemicelulose e lignina). A Figura 13 nos apresenta o comparativos entre os espectros de infravermelho das biomassas OCR e EB.

Figura 13: Espectros de FTIR e principais regiões espectrais do óleo de cozinha residual (OCR) (vermelho) e esterco bovino (EB) (preto).



A faixa acima de 3473 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento -OH do ácido carboxílico. Neste caso, podemos observar um estiramento pouco

intenso, o que corrobora com os resultados de índice de acidez apresentados na Tabela 8.

Uma forte característica de resíduos de triglicerídeos é seu caráter alifático, o que se observou para o OCR. O espectro nos aponta uma alta intensidade das bandas localizadas entre 3000 e 2800 cm^{-1} , atribuída às vibrações de alongamento das ligações C-H alifáticas. Nesta região, os dois picos intensos a 2920 e 2855 cm^{-1} indicam a presença de vibração de estiramento assimétrica e simétrica de grupos metileno (CH_2). Outro sinal da presença dos grupos alifáticos é a banda situada a 1465 cm^{-1} , que é atribuível às vibrações de deformações assimétricas dos grupos CH_2 e CH_3 . A faixa de alongamento C=O em torno de 1740 cm^{-1} pode ser atribuída a grupos de ésteres dos triglicerídeos. Neste caso, diferente do EB, o pico de 1650 cm^{-1} é atribuído à vibração C=C de alongamento (*cis*). O pico de 1170 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento de C-O no éster. O pico a 1380 cm^{-1} é atribuído às vibrações de deformação simétricas dos grupos CH_3 . O pico acima de 1240 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento dos grupos C-O de ácidos carboxílicos, álcoois ou fenóis. O pico acima de 1100 cm^{-1} corresponde à flexão do canal de aquecimento e às vibrações de deformação de ácidos graxos -CH.

O pico em 3010 cm^{-1} corresponde aos grupos aromáticos da vibração de alongamento simétrico C=CH. O estiramento acima de 960 cm^{-1} corresponde à vibração de flexão de grupos funcionais de C-H atribuídos às estruturas aromáticas. A alta alifaticidade do OCR é também evidenciada através do pico centrado em 725 cm^{-1} , característico da deformação de cadeias alifáticas não ramificadas contendo mais de 4 grupos CH_2 . O resultado do FTIR marca a importância da função do oxigênio e a abundância dos grupos alifáticos. No entanto, poucos grupos aromáticos são detectados. Assim, os dados da composição química elementar do OCR (CHN-O) somados à composição molecular e a espectroscopia de FTIR revelaram a natureza essencialmente orgânica (alto conteúdo de carbono e hidrogênio: 77,74% e 11,83% respectivamente), indicando que eles podem ser matéria-prima adequada para conversão de energia via processo de pirólise em biocombustíveis [48], [100].

4.1.4. Análise de composição elementar por EDX

Através do EDX foi possível determinar a composição química da parcela inorgânica das matérias-primas. Esta informação é importante, pois esses constituintes podem atuar como catalisadores em processos de pirólise [113]. Os efeitos catalíticos de inorgânicos encontrados nas cinzas foram estudados por Patwardhan et al., 2010 [128]. As composições das espécies individuais não foram afetadas, porém, os rendimentos comparativos de cada espécie química foram alterados. Portanto, é importante levar em consideração que a pirólise é inerentemente um processo catalítico, a menos que seja pré-tratada [122].

A literatura aponta que elementos inorgânicos como Si, Na, K, Mg e Ca exercem efeitos sobre os produtos de pirólise [127]. Neste sentido, o EB poderia acarretar efeitos sinérgicos importantes sobre o processo de co-pirólise com a biomassa triglicéridica de OCR uma vez que apresentou valores elevados de SiO_2 , K_2O e CaO , sendo o silício o elemento mais abundante. A Tabela 9 apresenta os dados da análise quantitativa por EDX do EB seco (com 10,46% de umidade) e de suas cinzas.

Para este trabalho, a presença de enxofre não é desejada uma vez que o objetivo é a produção de BioQAv, onde na combustão do biocombustível o enxofre é eliminado à atmosfera em forma de dióxido de enxofre (SO_2).

Tabela 9: Resultados das análises de EDX do esterco bovino e cinzas.

Espécies Inorgânicas (%)	Este Trabalho		Dos mínimos (%) exigidos pela legislação brasileira de micro e macro secundários em fertilizantes [140]			
	EB	Cinzas EB	Aplicação no Solo		Aplicação Foliar, Fertirrigação e Hidroponia	
			Sólido	Fluido	Sólido	Fluido
P_2O_5	1,76	5,00				
K_2O	1,21	7,71				
SiO_2	10,51	44,01	1	0,5	0,5	0,05
CaO	2,23	12,05	1	0,5	0,5	0,3
Cl	0,81	11,18	0,1	0,1	0,1	0,1
SO_3	0,81	4,24	1	0,5	0,5	0,3
Fe_2O_3	0,62	1,79	0,2	0,1	0,1	0,02
MnO	0,04	0,4	0,05	0,05	0,1	0,02
ZnO	0,01	0,06	0,1	0,05	0,1	0,05
CuO	0,01	0,02	0,05	0,05	0,05	0,05

Sabe-se que a utilização de esterco como adubo orgânico é muito comum entre agricultores familiares, e essa prática é uma das fontes que incorporam esses elementos ao solo. Conforme a Tabela 9, seguindo a Instrução Normativa nº 25/2009 [152], que regulamenta as quantidades mínimas dos minerais em fertilizantes. Podemos observar que todos os elementos determinados pela técnica de EDX satisfazem as exigências para sólidos aplicados ao solo. Contudo, o EB apresentou elevadas concentrações de silício, e em um trabalho desenvolvido por Ribeiro et al., 2011 [153] a adubação em cafeeiros com alta concentração de silício causou redução do crescimento radicular, mesmo em condições nutricionais e hídricas adequadas. Os altos conteúdos de SiO_2 presentes no EB pode ser devido à quantidade de solo que a biomassa carrega consigo no processo de coleta.

4.2. Micropirólise

Inicialmente foi realizado o processo co-pirolítico, como descrito no item 3.3, para a investigação das melhores proporções de EB:OCR considerando os efeitos sinérgicos sobre os rendimentos e qualidade do BO. Porém, como discutido mais a fundo nos itens 4.4.1.1 e 4.4.2.1, apesar das contribuições do EB no processo de craqueamento do OCR, observamos também a necessidade de melhora do processo pirolítico uma vez observado elevadas concentrações de FFA (pág. 56), o que é indesejável, uma vez que o objetivo deste trabalho está na obtenção de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, característicos do BioQAv.

Sendo assim, trabalhamos com duas possibilidades de melhora do processo de pirólise do OCR: (i) confecção de um forno maior, com 30 cm de isolamento térmico (cerâmica), e maior reator via tubo de vidro borossilicato de 49 cm, buscando proporcionar um maior tempo de residência dos voláteis durante a pirólise - o volume interno do reator passou de 2,15 mL para 5,89 mL; (ii) realizamos experimentos de pirólise catalítica do OCR, onde nesta situação, como descrito no item 3.3, 33% *m/m* (50 mg) de catalisadores foram utilizados.

Esta proporção elevada de catalisadores se deu pela intenção de avaliar a efetividade dos catalisadores em excesso, para posteriores experimentos de determinação das quantidades otimizadas. A confecção do forno maior (i) foi realizada, apresentando resultados promissores em testes iniciais. O segundo ponto (ii) corresponde a este trabalho.

4.3. Caracterização do biogás

Para análise qualitativa e quantitativa do gás de pirólise, foi adotado o método de padrão externo com gás padrão fornecido pela White Martins Gases Industriais Ltd., composto por CH₄ (19,920% mol/mol), C₂H₆ (5,101% mol/mol), C₃H₈ (2,952% mol/mol), H₂ (5,019% mol/mol), CO₂ (10,050% mol/mol), CO (9,908% mol/mol) e O₂ (2,052% mol/mol). As curvas analíticas e suas respectivas equações da reta e R² encontram-se no Apêndice II.

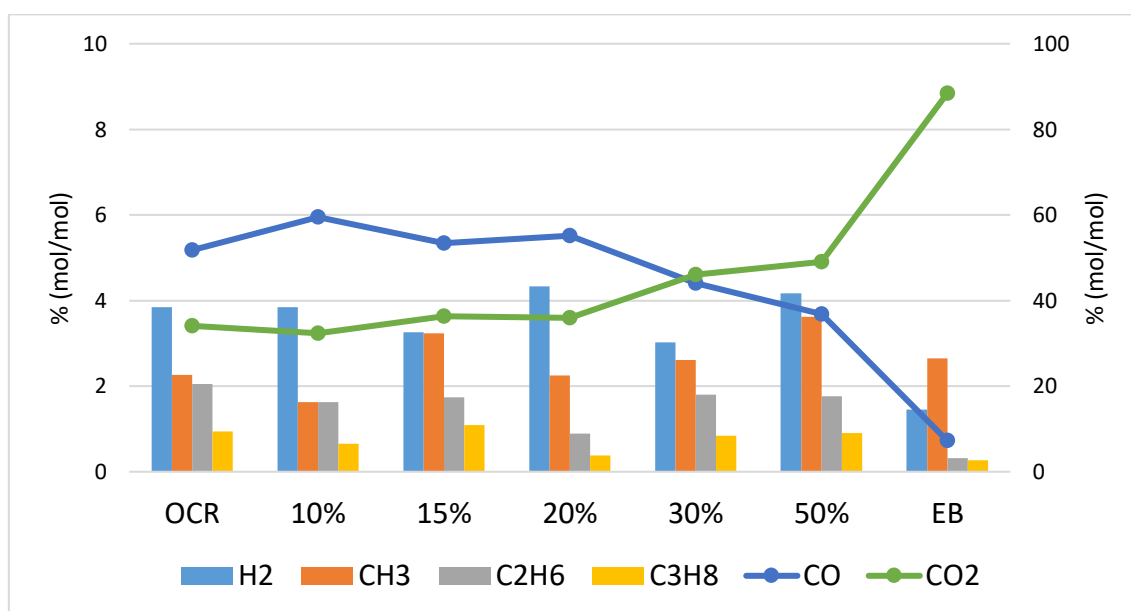
O N₂ foi o gás inerte utilizado no sistema de micropirólise, portanto, para possibilitar uma comparação entre as concentrações molares dos biogases gerados durante a conversão termoquímica, os valores das proporções molares foram calculados descontando as concentrações de N₂ encontrada em cada amostra. Vale ressaltar que estes dados obtidos correspondem sobre a concentração percentual dos biogases. As quantidades volumétricas de biogases produzidos não foram dimensionadas.

Os produtos gasosos (biogás) provenientes da conversão térmica de biomassas, contêm em geral, dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂) e hidrocarbonetos C₁-C₃ (CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈). A maior parte do CO₂ presente foi gerada pela descarboxilação de triglicerídeos e FFA a baixas temperaturas, e compostos C₁-C₃ vêm da decomposição da cadeia saturada presente na matéria-prima. O hidrogênio forma-se principalmente por desidrogenação e ciclização aromática de cadeias saturadas [83], [91].

4.3.1. Biogás de co-pirólise de óleo de cozinha residual com esterco bovino

Em um estudo de co-pirólise de OCR com espiga de milho como biomassa lignocelulósica, Chen et al., 2014 [91] aponta que quanto maior a proporção de biomassa lignocelulósica, maiores são as concentrações de CO_2 . Como mostra a Figura 14, este comportamento pode ser observado também neste trabalho, onde as concentrações de CO_2 foram crescentes ao decorrer do aumento da proporção de EB, alcançando aproximadamente 85 %mol/mol na pirólise de EB puro. Neste sentido, podemos observar um comportamento inverso para o monóxido de carbono (CO), onde quanto maior a proporção de EB, menor foi sua concentração.

Figura 14: Composição química do biogás dos processos de co-pirólise.



Apesar do comportamento decrescente para o CO e crescente para o CO_2 entre as proporções de co-pirólise, a Tabela 10 aponta um desvio quantitativo específico para as amostras de 15 e 50%, sendo produzido menores quantidades de CO e maiores quantidades de CO_2 comparados à resposta linear

observada. Neste sentido, entende-se que estas proporções influenciaram positivamente o processo de descarboxilação da biomassa triglicérica por efeito sinérgico [91]. Esta contribuição sinérgica fica evidente ao observarmos os rendimentos de gases combustíveis (H_2 e C_1-C_3), onde as proporções de 15 e 50% foram as mais favoráveis, uma vez que apresentaram concentrações acima das encontradas na pirólise de OCR puro, 10,45 e 9,10% mol/mol, respectivamente.

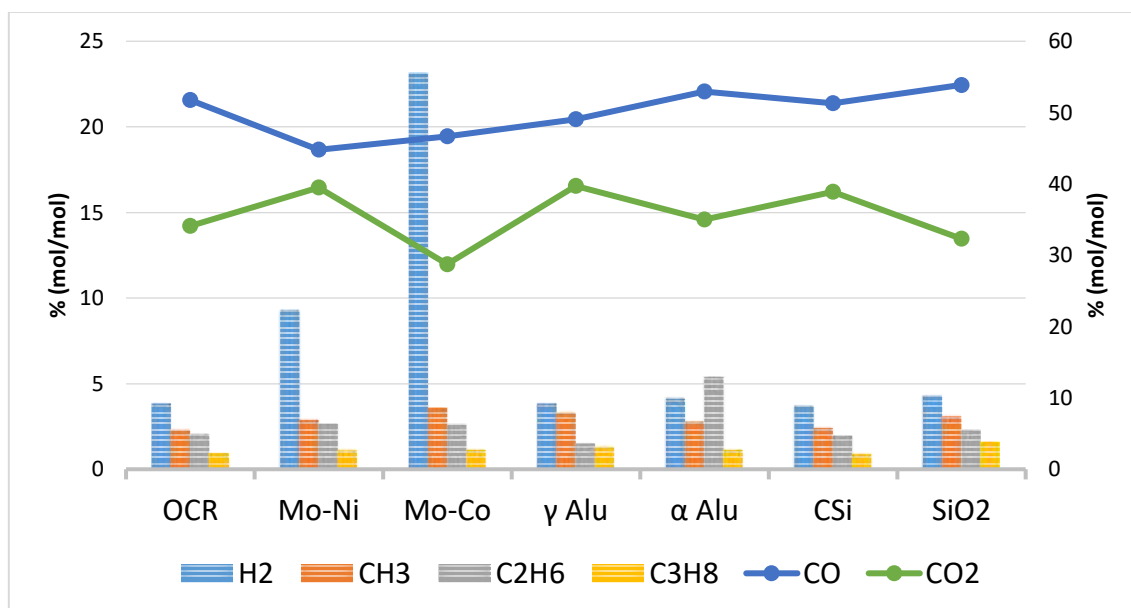
Tabela 10: Soma das concentrações dos gases combustíveis e concentrações de CO e CO₂ para as amostras de co-pirólise.

Amostra (%mol/mol)	Gases Combustíveis	CO	CO₂
OCR	9,10±0,34	51,76±0,65	34,09±2,42
10%	7,75±0,13	59,48±2,46	32,35±2,30
15%	9,32±0,14	53,46±3,55	36,37±0,92
20%	7,86±0,59	55,10±3,16	36,01±1,60
30%	8,27±0,14	44,11±3,12	46,07±1,51
50%	10,45±0,71	36,79±0,89	49,01±3,87
EB	4,70±0,14	7,26±0,16	88,42±1,20

4.3.2. Biogás de pirólise catalítica de óleo de cozinha residual

Para a pirólise catalítica, na Figura 15 destaca-se o catalisador Mo-Co, que apresentou elevadas concentrações de gás H_2 (23,14% mol/mol). Como aponta Zhenyi et al., 2004 [89] (Figura 6, pag. 17), o H_2 tem origem principalmente durante a formação de aromáticos. Neste sentido, as elevadas concentração de H_2 corroboram com a quantificação relativa dos compostos aromáticos apresentados na sessão 4.4.2.2.

Figura 15: Composição química do biogás produzido pela pirólise catalítica de óleo de cozinha residual.



Levando em consideração os resultados de caracterização do BO e, consequentemente os mecanismos de craqueamento de triglicerídeos, um comportamento inesperado foi a baixa concentração de CO₂ para o catalisador Mo-Co (Figura 15), pois como mostram as sessões 4.4.1.2 e 4.4.2.2, o catalisador teve ação importante na descarboxilação de FFA. Neste sentido, entende-se que a elevada produção e, consequentemente elevada concentração de H₂ tenha suprimido as concentrações de CO₂. Vale o registro de que não foi possível a quantificação dos volumes de biogases produzidos durante o experimento, onde ficou nítido o maior rendimento de BG durante a pirólise catalítica com o Mo-Co comparado às demais amostras. A Tabela 11 apresenta os valores específicos da composição dos biogases.

Tabela 11: Soma das concentrações dos gases combustíveis e concentrações de CO e CO₂ para as amostras de pirólise catalítica.

Amostra (%mol/mol)	Gases Combustíveis	CO	CO₂
OCR	9,10±0,34	51,76±0,65	34,09±2,42
Mo-Ni	15,90±0,31	44,78±2,42	39,47±2,35
Mo-Co	30,46±0,64	46,68±2,67	28,75±0,21
γ Alu	9,98±0,13	49,03±3,91	39,72±0,78
α Alu	13,40±0,15	52,93±5,08	34,98±2,48
CSi	8,92±0,15	51,28±2,19	38,88±1,54
SiO ₂	11,21±0,19	53,88±2,73	32,32±0,52

Podemos observar na Tabela 11 que, apenas o catalisador CSi não contribuiu para a produção de gases combustíveis, tendo o catalisador Mo-Co como destaque. O emprego da sílica (SiO₂) no processo de pirólise catalítica se mostrou positivo, alcançando 11,21% mol/mol de gases combustíveis além de maior concentração de CO, apontando assim possibilidade de contribuição sinérgica no processo de co-pirólise uma vez que silício foi o inorgânico mais abundante do EB (4.1.4).

4.4. Caracterização do bio-óleo

4.4.1. Análise do bio-óleo por GC-FID

Para análise quantitativa do rendimento da conversão de triglicerídeos e FFA em hidrocarbonetos da faixa do BioQAv, foi utilizado um GC-FID com parâmetros conforme descrito no item 3.4.2.1. Para tal, foi realizado uma curva analítica com solução de padrão externo, tendo como referência o querosene de aviação comercial (QAv-1) com concentrações entre 0,5 e 10 µL mL⁻¹, obtendo um R²= 0,9987 (Apêndice III).

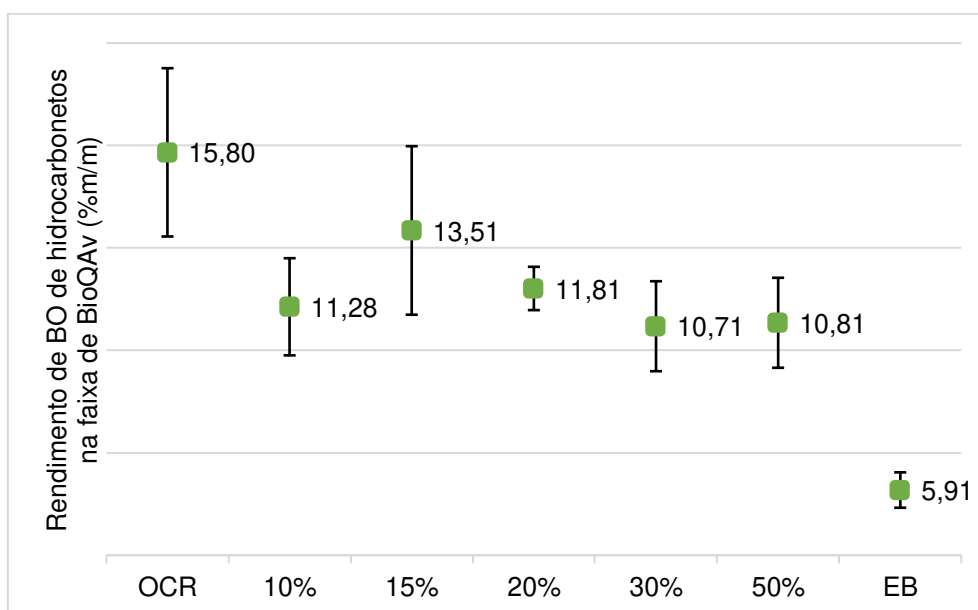
Os rendimentos (% m/m) dos BO denominado como hidrocarbonetos na faixa de BioQAv foram calculados sendo desconsiderado os picos dos ácidos carboxílicos de cadeia longa (FFA), resíduos de triglicerídeos (compostos de cadeia longa não caracterizados) (Figura 19 e Figura 22), oportunizando assim

uma quantificação próxima uma vez que FFA não são característicos de QAv-1. Vale ressaltar que os compostos oxigenados presentes nesta faixa não foram desconsiderados uma vez que apresentam valores mínimos depois de serem descontados os ácidos graxos não descarboxilados.

4.4.1.1. *Análise por GC-FID do bio-óleo de co-pirólise de óleo de cozinha residual com esterco bovino*

Na Figura 16 pode-se observar os altos valores de desvio padrão dos experimentos de co-pirólise para a análise de rendimento de hidrocarbonetos na faixa de BioQAv por GC-FID, indicando uma variação maior entre as respostas das amostras do co-processamento, sugerindo de que os efeitos sinérgicos entre as biomassas ocorrem de maneira aleatória.

Figura 16: Rendimento de hidrocarbonetos na faixa de bioquerosene do bio-óleo de co-pirólise de OCR:EB via GC-FID.



Chen et al., 2014 [91] realizou co-pirólise de espiga de milho com OCR e observou que a razão entre as biomassa desempenha um papel importante nos

rendimentos dos produtos de pirólise. O estudo aponta que com o aumento da proporção de biomassa lignocelulósica (espiga de milho), os rendimentos de BO diminuíram drasticamente. Este mesmo comportamento pode ser observado para os rendimentos de BO de hidrocarbonetos na faixa de BioQAv (Figura 16).

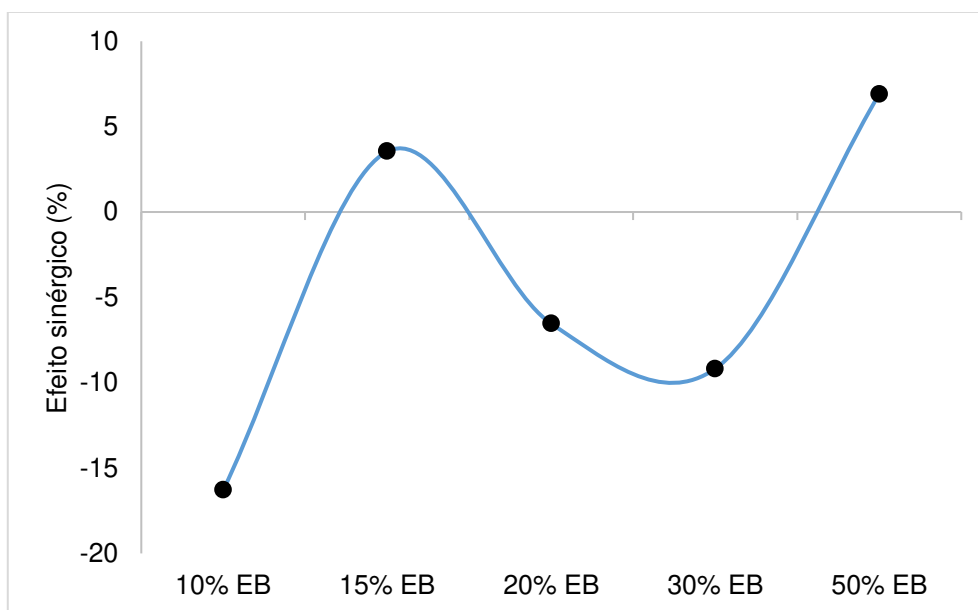
Önal et al., 2014 [138] investigou o efeito sinérgico sobre o rendimento dos produtos de co-pirólise em que duas ou mais influências discretas ou agentes atuando juntos criam um efeito maior do que o previsto, compreendendo apenas os efeitos separados dos agentes individuais. Neste sentido, contribuição do EB para o rendimento de BO no processo de co-pirólise pode ser observado comparando os rendimentos de BO das proporções com os valores previstos, que são calculados com base na pirólise do OCR e EB puros (Equação 5). De acordo com a literatura, quando a diferença entre o valor experimental e os valores previstos é positiva, pode-se concluir que a adição de EB em OCR contribuiu sinergicamente para o aumento dos rendimentos.

Equação 5: Cálculo da contribuição percentual de efeito sinérgico durante co-pirólise

$$\text{Efeito Sinérgico (\%)} = \frac{\text{Rend. Experimental} - \text{Rend Previsto}}{\text{Rend. Previsto}} * 100$$

Portanto, aplicando a análise da contribuição sinérgica para os dados de rendimento de BO de hidrocarbonetos na faixa de BioQAv, podemos observar que as amostras de 15 e 50% de EB foram as que apresentam efeito sinérgico positivo para o rendimento de BO, 3,54 e 6,91%, respectivamente, como mostra a Figura 17.

Figura 17: Contribuição sinérgica do co-processamento para o rendimento de BO de hidrocarbonetos na faixa de BioQAv.

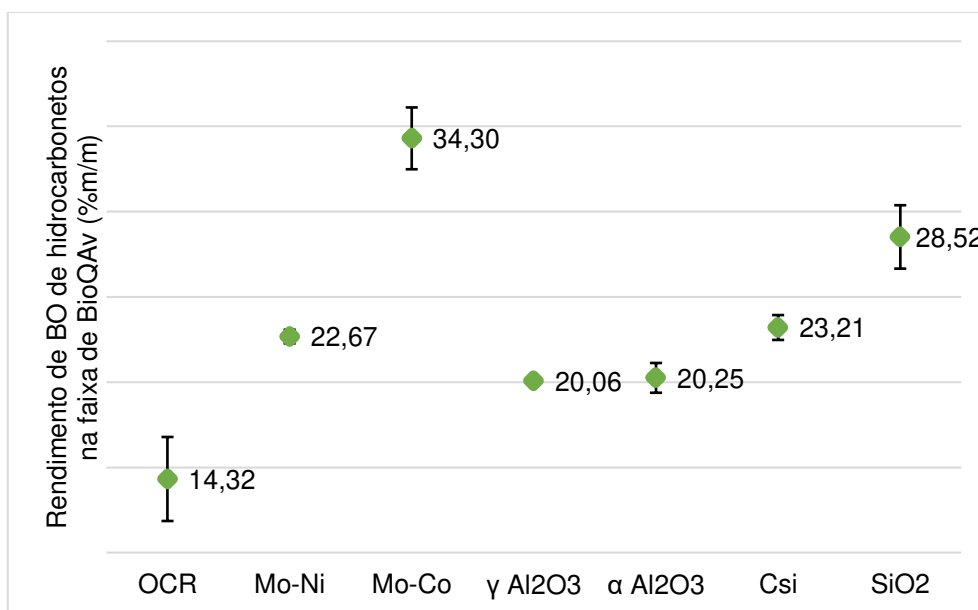


4.4.1.2. Análise por GC-FID do bio-óleo de pirólise catalítica de óleo de cozinha residual

Catalisadores de metais de transição como Níquel, Cobalto e Molibdênio suportados em Alumina tem sido considerados como estado da arte no processo de hidroprocessamento [82]. Contudo, este trabalho aplicou este tipo de catalisadores de maneira *ex situ* no processo de pirólise catalítica.

Os catalisadores Mo-Ni e seu suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, apesar de terem apresentados na sessão 4.3.2 contribuição na produção de biogases combustíveis (15,90 e 13,40% mol/mol, respectivamente), para o rendimento de hidrocarbonetos na faixa de BioQAv não foi possível observar influência positiva, como mostra a Figura 18.

Figura 18: Rendimento de hidrocarbonetos na faixa de bioquerosene do bio-óleo de pirólise catalítica de OCR via em GC-FID.



A utilização do catalisador Mo-Co no processo de pirólise catalítica de OCR se mostrou promissor até aqui, apresentando BG com elevada concentração gases combustíveis (30,46% mol/mol) além de 34,30% de rendimento de BO de hidrocarbonetos na faixa de BioQAv.

Com a intenção de investigar a influência da elevada concentração de silício no EB, o SiO₂ apresentou considerável ação catalítica, sugerindo portanto que, apesar de ser um componente inorgânico, ou seja, não contribuir para o rendimento de BO, contribui para a qualidade do BO.

4.4.2. Caracterização do bio-óleo por GC-MS

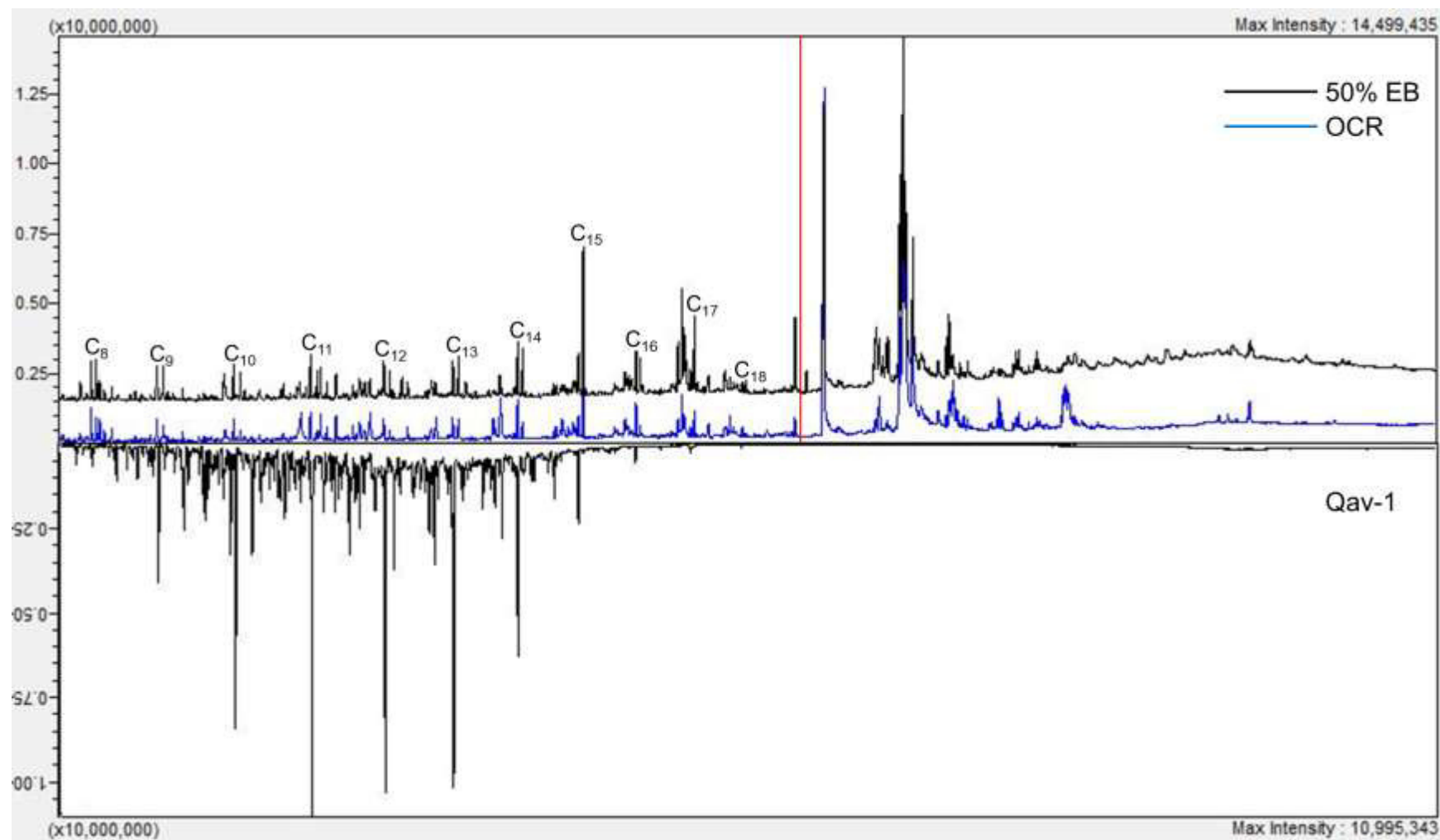
Os picos cromatográficos referentes aos produtos formados neste trabalho, foram integrados assumindo 0,10% de área relativa mínima, e identificados utilizando as espectrotescas Nist 107, Nist 21 e Wiley 8, apresentando similaridade acima de 90%.

4.4.2.1. Caracterização por GC-MS do bio-óleo de co-pirólise de óleo de cozinha residual com esterco bovino

Para uma análise do perfil cromatográfico, vale ressaltar que para o co-processamento as quantidades de biomassa pirolisada variaram entre 100 e 200 mg (pág. 32), entre OCR singular e a proporção com 50% de EB, respectivamente. Neste sentido, a intenção foi que as intensidades dos picos oriundos do craqueamento individual do OCR não sofressem decaimento com o aumento das proporções de EB, analisando assim o efeito da contribuição proporcional do EB sobre as quantidades fixas de OCR. Após testes de micropirólise com 100 e 200 mg das amostras de EB e OCR, não observamos diferenças significativas quando comparados seus perfis cromatográficos e áreas totais em GC-FID, apontando assim semelhante distribuição energética do reator entre estes diferentes volumes de massas.

Como podemos observar na Figura 19, uma série de hidrocarbonetos para biocombustível foi observada (C_8 - C_{18}). Porém, após os 28,7 minutos de análise, o cromatograma se resume em FFA e compostos não identificados, denominados neste trabalho como resíduos de triglicerídeos (Resíduos de TAG). Neste sentido, a linha vermelha traçada indica uma divisão entre o produto do craqueamento via pirólise e o conteúdo ácido não característico do QAv-1. Esta mesma divisão foi utilizada para a quantificação via GC-FID para a determinação do rendimento de BO de hidrocarbonetos na faixa de BioQAv.

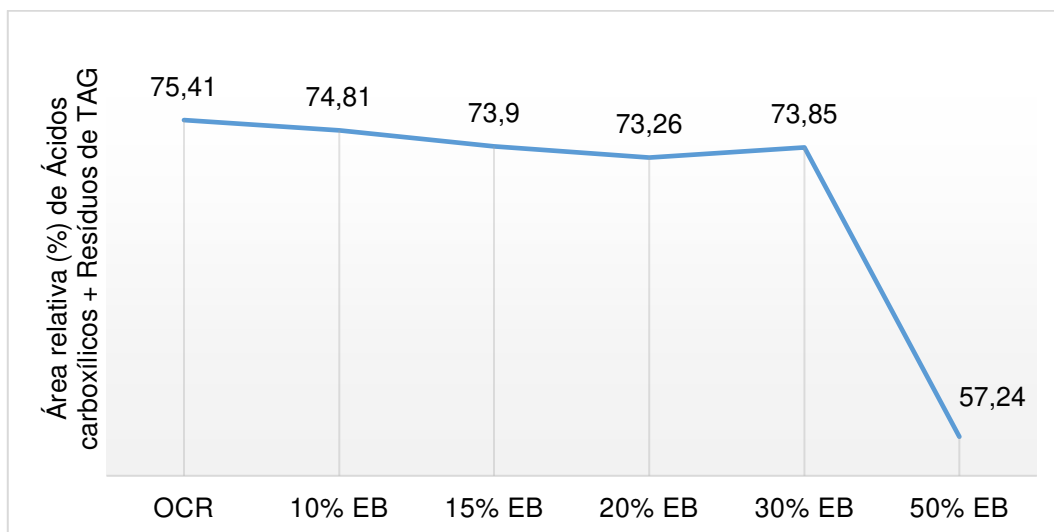
Figura 19: Cromatograma comparativo entre bio-óleos de pirólise de óleo de cozinha puro (OCR) (azul) e co-pirólise com 50% esterco bovino (50% EB) (preto), espelhado em comparação com o padrão de querosene comercial (QAv-1).



O co-processamento oportuniza o efeito sinérgico entre as biomassas, que por sua vez melhora a qualidade e a quantidade do bio-óleo [92], que neste caso pode ser abordada por diversas vias: (i) o OCR possui maior resistência térmica, este fator se torna importante se levado em consideração o fato das biomassas estarem em contato (misturadas) no reator, como co-pirólise é um processo endotérmico, a elevação da temperatura de ignição de pirólise oportuniza, portanto, ligações orgânicas mais fortes podem ser quebradas [80], [154]; (ii) a pirólise de OCR, que possui uma alta relação H/C (1,61), pode fornecer hidrogênio ao EB (H/C = 1,22), que promove a conversão termoquímica de EB [80]; (iii) o EB possui valores elevados de inorgânicos (39,85 %m/m), sendo 13,59% SiO₂ que, além de utilizado como suporte para catalisadores, já apresentou efeitos em ação individual [155], [156]; (iv) os compostos oxigenados gerados a partir dos produtos de pirólise rápida do EB podem promover a cisão da cadeia e o craqueamento da cadeia alifática do triglicerídeos presente no OCR [80]. Portanto, espera-se uma qualidade superior do BO pelo co-processamento pirolítico de OCR com EB.

A presença dos ácidos hexadecanóico em 29,5 minutos e 9,12-ácido octadecadienóico, 11-ácido octadecenóico e ácido octadecanóico entre 32 e 33 minutos e outros resíduos provenientes da primeira etapa de craqueamento de triglicerídeos, sugerem a necessidade de melhora do processo para uma pirólise mais efetiva, e conseqüentemente buscando maiores rendimentos de hidrocarbonetos característicos ao BioQAv. Neste sentido, a amostra de 15% nas análises das concentrações do BG onde apresentou 9,32 %mol/mol de gases combustíveis, nas análises de GC-FID, apresentou 3,54% de efeito sinérgico positivo para o rendimento de BO de hidrocarbonetos na faixa de BioQAv, porém, a partir da área relativa (%) não se observa contribuição positiva no craqueamento de FFA. Contudo, podemos observar na Figura 20 uma diminuição significativa dos valores de ácidos carboxílicos e resíduos de triglicerídeos presentes no BO com 50% de EB, apontando assim um efeito sinérgico positivo para o craqueamento do OCR.

Figura 20: Área relativa (%) de ácidos carboxílicos e resíduos de triglicerídeos dos bio-óleos de co-pirólise entre óleo de cozinha residual e esterco bovino.

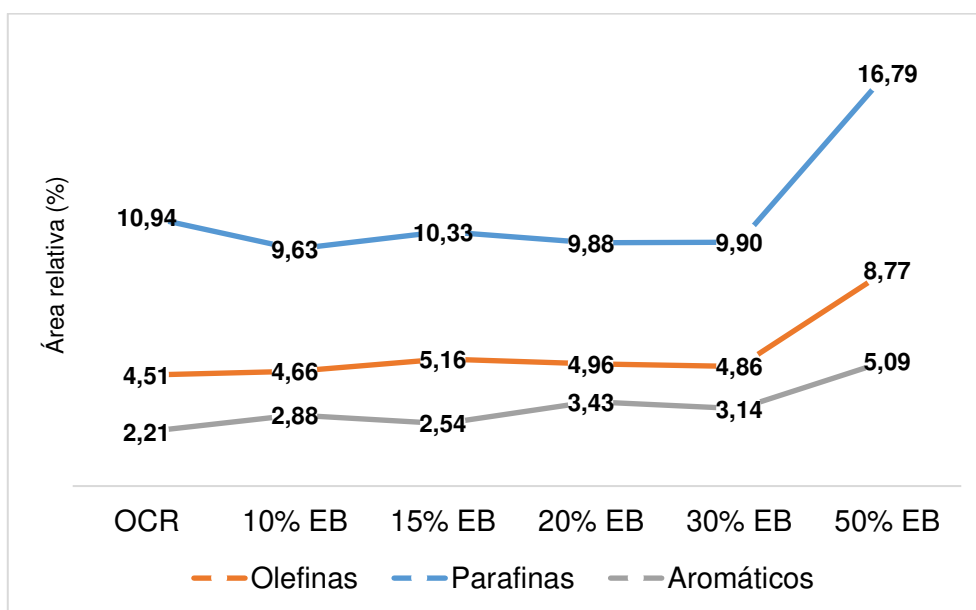


O BioQAv é composto de aproximadamente 20% de parafinas (alcanos), 40% de isoparafinas (alcanos ramificados), 20% de naftenos (cicloalcanos) e 20% de aromáticos [21]. Essa composição dá ao combustível fóssil suas propriedades físicas, mostradas na Tabela 1, como ponto de congelamento (-47°C) e conteúdo energético ($43,28 \text{ MJ kg}^{-1}$) [22, 23]. Se compostos aromáticos estão ausentes, as partículas emitidas da queima de BioQAv são menores em comparação com combustíveis fósseis [157]. No entanto, a presença de aromáticos são desejáveis no biocombustível, para satisfazer exigências de viscosidade, ponto de congelamento e calor de combustão [26]. Atualmente, pela ausência de compostos aromáticos, o uso do *Biojet* SPK tem sido misturado em 50% com combustíveis fósseis [19]. Contudo, o processo de co-pirólise do EB com OCR oportuniza a adição destes compostos ao BO automaticamente durante o processo uma vez que BO de pirólise de biomassa lignocelulósica são características por possuírem elevados conteúdos de compostos aromáticos [54, 158 – 160], despontando como uma técnica viável e sustentável [25].

Wang et al., 2017 [80] afirmam que o co-processamento aumentou drasticamente os rendimentos de aromáticos e olefinas comparado à pirólise de suas biomassas singulares. Como mostra a Figura 21, os valores das áreas

relativas de olefinas, parafinas e aromáticos subiram consideravelmente para a amostra de 50%. Em sua maioria, as parafinas são oriundas do craqueamento do OCR, que pode ser atribuída à geração de um radical $\text{RCOO}\bullet$ pela clivagem do triglicerídeos, seguida de descarboxilação. Já a presença dos aromáticos via OCR podem ser suportada pela adição de Diels-Alder, já os ácidos carboxílicos são formados, provavelmente, através da clivagem da porção glicerol [89, 91, 100, 161].

Figura 21: Áreas relativas (%) das principais classes orgânicas presentes nos bio-óleos de co-pirólise de óleos de cozinha residual com esterco bovino.



Como esclarece a literatura, quanto à composição do BO, aldeídos, álcoois, furanos e cetonas são os produtos da celulose e hemiceluloses, enquanto os fenóis são formados a partir da despolimerização de macromoléculas de lignina [59 – 61]. Portanto, quanto maior a proporção de biomassa lignocelulósica, maior a quantidade de aldeídos, álcoois, furanos, cetonas e fenóis. A Tabela 12 mostra que estes produtos oxigenados apresentaram aumento de suas concentrações. Compostos oxigenados, podem ser prejudiciais para o desenvolvimento calorífico do BO.

Tabela 12: Composição química por classe orgânica presente nos bio-óleos no experimento de co-pirólise entre óleo de cozinha residual e esterco bovino.

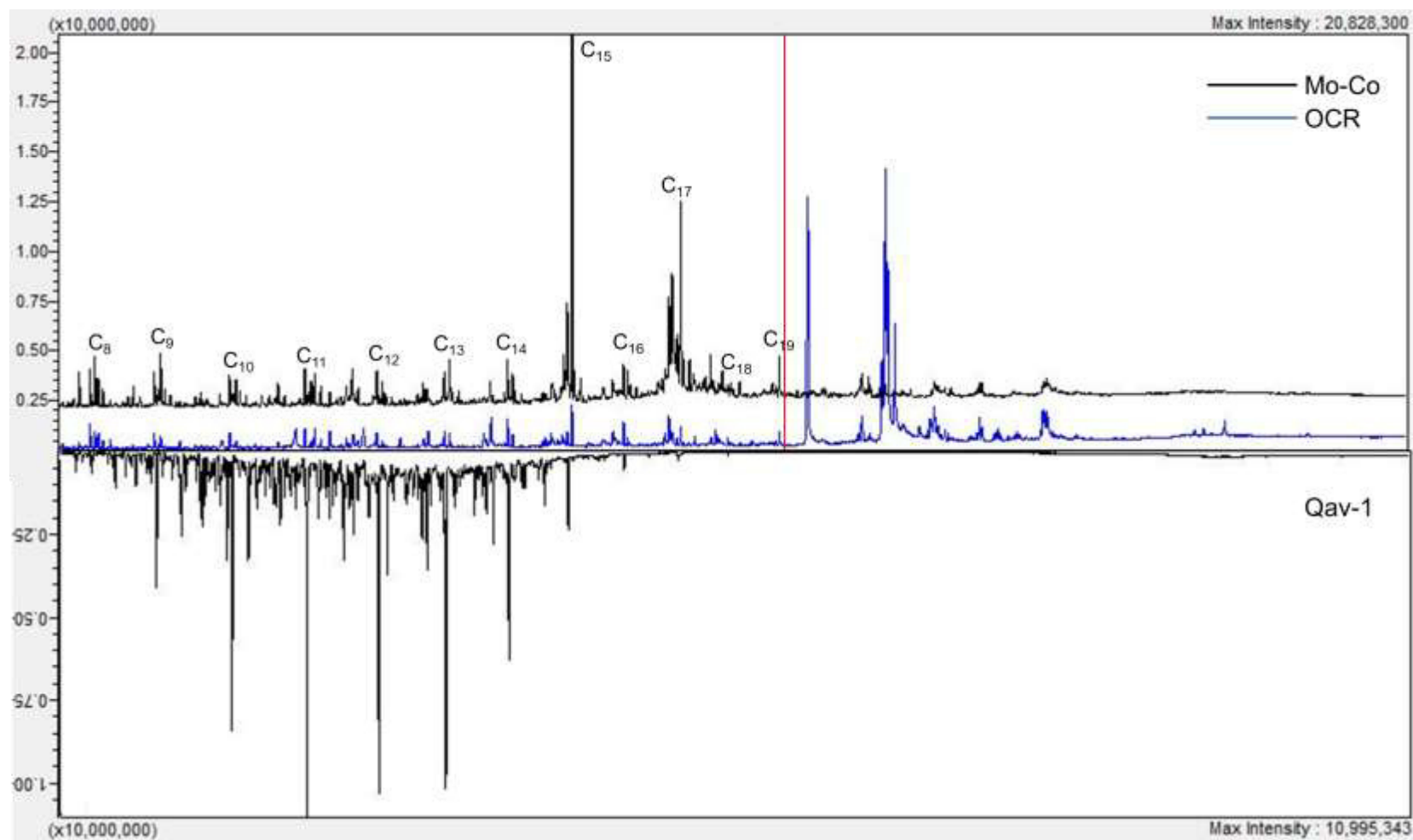
	OCR	10% EB	15% EB	20% EB	30% EB	50% EB
Nº de compostos totais	113	122	115	131	128	130
Área relativa % identificada	95,94	95,74	96,19	95,73	96,08	94,59
Não identificados %	4,06	4,26	3,81	4,27	9,92	5,41
Classes (%)						
Parafinas ^a	9,16	7,89	8,35	8,03	7,89	13,37
Olefinas	4,51	4,66	5,16	4,96	4,86	8,77
Aromáticos	2,21	2,88	2,54	3,43	3,14	5,09
Naftenos	1,25	0,76	0,81	0,97	0,99	1,16
Fenóis	0,14	0,62	0,82	0,76	1,03	1,85
Cetonas	1,02	1,33	1,52	1,57	1,56	3,26
Álcoois	2,1	1,74	1,98	1,85	2,01	3,52
Aldeídos	0,14	1,05	1,11	0,9	0,75	0,33
Ácido carboxílicos	53,15	55,99	57,4	54,22	54,15	33,55
Resíduos de TAG	22,26	18,82	16,5	19,04	19,70	23,69
Ácidos Carb. + Resid.TAG	75,41	74,81	73,9	73,26	73,85	57,24

^a isoparafinas incluem-se nesta classe.

4.4.2.2. Caracterização por GC-MS do bio-óleo de pirólise catalítica de óleo de cozinha residual

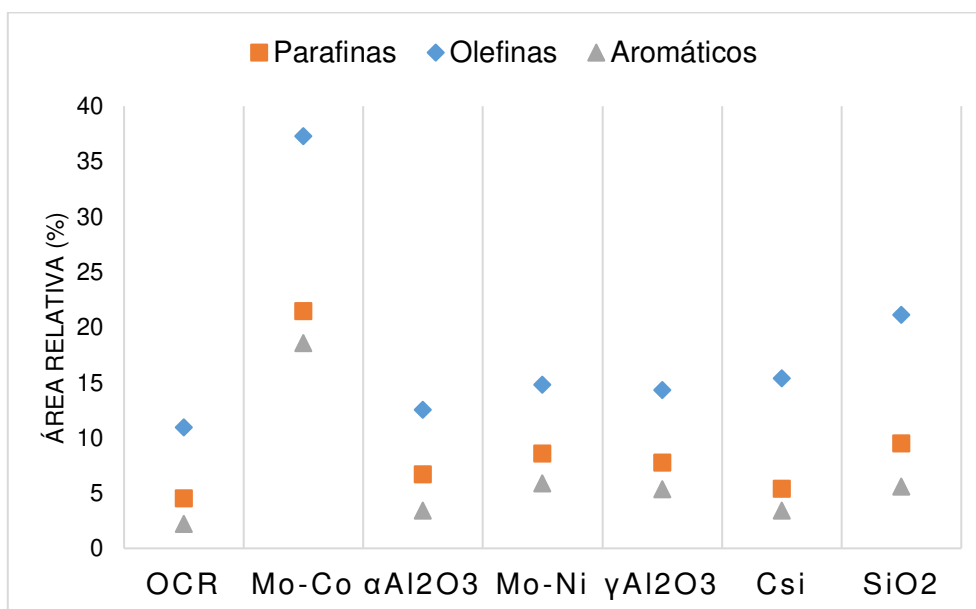
Os bons resultados quanto aos rendimentos e caracterização do BG (pág. 47) e rendimento de BO de hidrocarbonetos na faixa do BioQAv por análise de GC-FID (pág. 52), justificam a expectativa sobre BO produzido empregando o catalisador de molibdênio e cobalto (Mo-Co) suportado em α -Al₂O₃, quanto à sua contribuição à qualidade do BO. A Figura 22 mostra a redução dos FFA e dos resíduos de triglicerídeos, ocorrendo uma concentração na formação de hidrocarbonetos de 15 e 17 carbonos, oriundos da descarboxilação do ácido graxos de C16 e C18, respectivamente [86, 89]. Este trabalho tem por objetivo produzir BO com composição de hidrocarbonetos na faixa de QAv-1 (C₉-C₁₆), neste sentido, espera-se reações de clivagem secundária mais efetivas.

Figura 22: Cromatograma comparativo entre bio-óleos de pirólise de óleo de cozinha puro (OCR) (azul) e pirólise catalítica com catalisador Mo-Co (preto), espelhado em comparação com o padrão de querosene comercial (QAv-1).



A conversão via pirólise catalítica (Mo-Co) dos conteúdos de triglicerídeos produziu majoritariamente olefinas, parafinas e aromáticos, como mostra a Figura 23.

Figura 23: Áreas relativas (%) das principais classes orgânicas presentes nos bio-óleos de pirólise catalítica de óleos de cozinha residual.



Devido à complexidade, a literatura discute com dificuldade os mecanismos de craqueamento pirolítico sobre ácidos graxos insaturados, indicando que favorecem a decomposição de ligações C-C na posição β levando à formação de ligação C=C devido à ausência de hidrogênio [32, 87, 88]. Neste sentido, pode-se observar que, a elevada produção de olefinas se diz respeito à composição da biomassa triglicéridica OCR, onde apresentou 81,70% de ácidos graxos insaturados (pág. 41).

A Tabela 13 mostra que a descarboxilação dos ácidos graxos foi completa, eliminando inclusive ácidos de cadeia curta, indicando assim a produção de um BO com baixos índices de acidez. Devido à elevada produção de biogás H₂, como mostrado na sessão 4.3.2, não possível indicar um mecanismo de ação catalítica pela composição gasosa. Contudo, com a caracterização dos bio-óleos

via GC-MS, podemos observar que as unidades de área do cromatograma de BO de OCR para o ácido octadecanóico é próximo ao encontrado para o heptadecano no BO de pirólise catalítica com Mo-Co (23.344.954 e 23.869.162, respectivamente), demonstrando assim que o mecanismo favorecido a partir da ação catalítica do catalisador Mo-Co diz respeito ao processo de descarboxilação.

Tabela 13: Composição química por classe orgânica presente nos bio-óleos no experimento de pirólise catalítica de óleo de cozinha residual (OCR).

	OCR	Mo-Co	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	Mo-Ni	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	Csi	SiO_2
Nº de compostos totais	113	139	117	121	121	105	128
Área relativa % identificada	95,94	92,89	96,63	95,74	96,29	94,08	93,52
Não identificados %	4,21	7,11	3,61	4,26	3,71	5,92	6,59
Classes (%)							
Parafinas ^a	4,51	21,47	6,69	8,54	7,75	5,38	9,46
Olefinas	10,94	37,28	12,51	14,80	14,30	15,39	21,09
Aromáticos	2,21	18,56	3,38	5,86	5,35	3,38	5,57
Naftenos	1,25	3,55	3,70	2,78	2,13	1,64	2,92
Fenóis	0,14	0,50	0,68	0,76	0,58	0,14	0,40
Cetonas	1,02	1,35	3,81	4,40	4,18	2,13	3,00
Aldeídos	0,14	0,45	4,96	5,38	5,03	0,57	2,43
Ácido carboxílicos	53,15	0,00	55,92	49,68	52,40	47,57	42,21
Resíduos de TAG	22,26	9,73	4,52	3,54	4,57	17,88	6,33
Ácidos Carb. + Resid.TAG	75,41	9,73	60,44	53,22	56,97	65,45	48,54

^a isoparafinas incluem-se nesta classe.

O BO de pirólise catalítica alcançou composição relativa próximas ao do querosene comercial QAv-1. Basicamente, o combustível querosene possui em sua composição 20% de parafinas, naftenos e aromáticos [21], onde o BO de Mo-Co alcançou valores superiores de área relativa para parafinas (27,62%), 3,55% para naftenos e 18,56% para aromáticos. Portanto, após os experimentos de co-pirólise e de utilização de catalisadores, atualizações recentes sobre o processo pirolítico, este trabalho apresenta resultados inovadores, com elevados rendimentos de BO de hidrocarbonetos na faixa do BioQAv, com baixas

concentrações de compostos oxigenados, baixo conteúdo ácido, alcançando um produto final de alta qualidade.

5. CONCLUSÕES

Com a caracterização química das biomassas foi possível determinar uma elevada concentração de cinzas no esterco bovino (39,85%), provavelmente oriundo de problemas no processo de coleta uma vez que o inorgânico mais abundante é o silício, componente característico de partículas de solo. A secagem desta biomassa ao sol se deu de maneira satisfatória, alcançando valores desejáveis (10,46%) sem a necessidade de equipamento de estufa.

Uma vez que óleo de cozinha residual utilizado neste trabalho diz respeito ao de uso doméstico, a biomassa triglicérica apresentou baixos valores de acidez e elevada concentração de ácidos graxos insaturados (81,70%).

Para o co-processamento pirolítico entre biomassa triglicérica e lignocelulósica, ou seja, óleo de cozinha residual e esterco bovino, a adição em 15% de EB se mostrou promissor, porém, com 50% de EB o efeito sinérgico efetivo pode ser observado, produzindo biogás com elevada concentração de gases combustíveis (10,45% (mol/mol)), apresentando contribuição sinérgica para o rendimento de BO em 6,91% de hidrocarbonetos na faixa de BioQAv, bem como diminuição das áreas relativas dos compostos ácidos e incrementando em 4,26% a área relativa de parafinas. Destaca-se a importância do processo co-pirolítico, que oportuniza maior abrangência de possíveis biomassas e combinações de co-processamento, possibilitando uma aplicação sustentável de biomassa residuais das mais diversas fontes.

O catalisador que contém molibdênio e cobalto (Mo-Co), suportados em α -alumina, se mostrou promissor para a conversão termocatalítica de triglicerídeos. Apresentando alto rendimento e qualidade da fração gasosa, principalmente quanto à produção de H_2 ; apresentando ação de descarboxilação, reduzindo os conteúdos de ácidos a valores mínimos; alcançando 34,30% de rendimentos de BO de hidrocarbonetos na faixa de BioQAv; sendo 21,47% de sua área relativa olefinas, 27,62% parafinas e 18,56% de aromáticos, alcançando características químicas próximas para a produção de BioQAv a partir de atualização sobre o processo de pirólise.

6.PERSPECTIVAS

- Realizar o estudo de aumento de escala do processo de pirólise (co-pirólise e pirólise catalítica), bem como co-pirólise catalítica, visando a obtenção de bioquerosene e biogás em escala piloto;

7.REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] S. H. Mohr, J. Wang, G. Ellem, J. Ward, and D. Giurco, "Projection of world fossil fuels by country," *Fuel*, vol. 141, pp. 120–135, Feb. 2015.
- [2] A. Dewangan, D. Pradhan, and R. K. Singh, "Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: Influence of plastic on pyrolysis product yield," *Fuel*, vol. 185, pp. 508–516, Dec. 2016.
- [3] J. Penner, D. Lister, D. Griggs, D. Dokken, and M. McFarland, "Aviation e a atmosfera global," Cambridge, 1999.
- [4] Air Transport Action Group, "Powering the future of flight," 2012.
- [5] B. Z. Bello, "Captured CO₂ to Grow Microalgae for Bio-jet Fuel Production," 2012.
- [6] IPCC, *Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. New York: Cambridge University Press, 2007.
- [7] A. Faaij and M. van Dijk, "White paper on sustainable jet fuel," *Sky energy white Pap.*, vol. 12, 2013.
- [8] ExxonMobil, "2018 Outlook for Energy: A View to 2040," 2018.
- [9] B. Chèze, P. Gastineau, and J. Chevallier, "Forecasting world and regional aviation jet fuel demands to the mid-term (2025)," *Energy Policy*, vol. 39, no. 9, pp. 5147–5158, Sep. 2011.
- [10] Energy Information Administration (EIA), "Energy Information Administration: Annual Energy Outlook 2011 with Projections to 2035," 2011.
- [11] Energy Information Administration (EIA), "Energy Information Administration: Annual Energy Outlook 2012 with Projections to 2035," 2012.
- [12] T. Kandaramath Hari, Z. Yaakob, and N. N. Binitha, "Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42. Pergamon, pp. 1234–1244, 01-Feb-2015.
- [13] S. Blakey, L. Rye, and C. W. Wilson, "Aviation gas turbine alternative fuels: A review," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 2, pp. 2863–2885, Jan. 2011.
- [14] W. C. Wang and L. Tao, "Bio-jet fuel conversion technologies," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 53, pp. 801–822, Jan. 2016.
- [15] International Air Transport Association, "Annual Review 2018," Sydney, 2018.
- [16] L. Iglesias, A. Laca, M. Herrero, and M. Díaz, "A life cycle assessment comparison between centralized and decentralized biodiesel production

- from raw sunflower oil and waste cooking oils," *J. Clean. Prod.*, vol. 37, pp. 162–171, 2012.
- [17] International Civil Aviation Organization (ICAO), "ICAO Review: Sustainable Alternative Fuels for Aviation," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2011.
 - [18] ASTM, "ASTM D1655 - (18) Standard Specification for Aviation Turbine Fuels," 2018.
 - [19] ASTM, "ASTM D7566 - (18) Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons," 2018.
 - [20] S. Barrett, "European Expert Group reports on future transport fuels," *Fuel Cells Bull.*, vol. 2011, no. 2, pp. 12–16, Feb. 2011.
 - [21] M. Bernabei, R. Reda, R. Galiero, and G. Bocchinfuso, "Determination of total and polycyclic aromatic hydrocarbons in aviation jet fuel," *J. Chromatogr. A*, vol. 985, no. 1–2, pp. 197–203, Jan. 2003.
 - [22] A. Agosta, "Development of a Chemical Surrogate for JP-8 Aviation Fuel Using a Pressurized Flow Reactor," *Drexel Univ.*, no. May, p. 209, 2002.
 - [23] U.S. Department of Defense, "Detail specification: turbine fuel, aviation, kerosene type, JP-8 (NATO F-34), NATO F-35, and JP-8+100 (NATO F-37)," 2011.
 - [24] C. Bertelli, "UOP Renewable Jet Process ' Bioturbosina ,'" *Manager*, 2009.
 - [25] J. Holmgren, *Biofuels: Unlocking the Potential, The International conference on Biorefinery Syracuse, New York October 6-7,2009*. Syracuse, New York, 2009.
 - [26] C. Gutiérrez-Antonio, F. I. Gómez-Castro, J. A. de Lira-Flores, and S. Hernández, "A review on the production processes of renewable jet fuel," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, pp. 709–729, Nov. 2017.
 - [27] D. L. Klass, "Chapter 13 - Organic Commodity Chemicals from Biomass," in *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, no. Chapter 10, D. L. Klass, Ed. San Diego: Academic Press, 1998, pp. 495–546.
 - [28] Air transportation action group, "Beginner's guide to aviation biofuels.," 2009.
 - [29] B. M. M. Bomani, D. L. Bulzan, D. I. Centeno-Gomez, and R. C. Hendricks, "Biofuels as an Alternative Energy Source for Aviation — A Survey," *Gleen Res. Center, Cleveland, Ohio*, no. December, pp. 1–16, 2009.
 - [30] E. Nygren, K. Aleklett, and M. Höök, "Aviation fuel and future oil production scenarios," *Energy Policy*, vol. 37, no. 10, pp. 4003–4010, Oct. 2009.
 - [31] P. A. Cremonese *et al.*, "Biofuels in Brazilian aviation: Current scenario and prospects," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 43. Elsevier, pp. 1063–1072, 01-Mar-2015.

- [32] D. Chiaramonti, M. Buffi, A. M. Rizzo, G. Lotti, and M. Prussi, "Biohydrocarbons through catalytic pyrolysis of used cooking oils and fatty acids for sustainable jet and road fuel production," *Biomass and Bioenergy*, vol. 95, pp. 424–435, 2016.
- [33] J. I. Hileman and R. W. Stratton, "Alternative jet fuel feasibility," *Transp. Policy*, vol. 34, pp. 52–62, Jul. 2014.
- [34] P. Trivedi, H. Olcay, M. D. Staples, M. R. Withers, R. Malina, and S. R. H. Barrett, "Energy return on investment for alternative jet fuels," *Appl. Energy*, vol. 141, pp. 167–174, Mar. 2015.
- [35] J. Rekoske, "Biofuels: Challenges & Opportunities," Honolulu, Hawaii, 2010.
- [36] M. Baljet, "Aviation Biofuel," 2010.
- [37] S. Shafiee and E. Topal, "When will fossil fuel reserves be diminished?," *Energy Policy*, vol. 37, no. 1, pp. 181–189, 2009.
- [38] F. Manzano-Agugliaro, A. Alcayde, F. G. Montoya, A. Zapata-Sierra, and C. Gil, "Scientific production of renewable energies worldwide: An overview," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 18, pp. 134–143, 2013.
- [39] J. Goldemberg and S. Teixeira Coelho, "Renewable energy - Traditional biomass vs. modern biomass," *Energy Policy*, vol. 32, no. 6, pp. 711–714, Apr. 2004.
- [40] J. R. Moreira, "Global biomass energy potential," *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Chang.*, vol. 11, no. 2, pp. 313–342, Mar. 2006.
- [41] A. Demirbas, T. Ozturk, and M. F. Demirbas, "Recovery of Energy and Chemicals from Carbonaceous Materials," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 28, no. 16, pp. 1473–1482, Dec. 2006.
- [42] J. W. Alencar, P. B. Alves, and A. A. Craveiro, "Pyrolysis of tropical vegetable oils," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 31, no. 6, pp. 1268–1270, Nov. 1983.
- [43] OECD, Food, and A. O. of the United Nations, "OECD-FAO Agricultural Outlook (Edition 2017)," 2017. [Online]. Available: <https://www.oecd-ilibrary.org/content/data/d9e81f72-en>. [Accessed: 28-May-2018].
- [44] A. da S. César, D. E. Werderits, G. L. de Oliveira Saraiva, and R. C. da S. Guabiroba, "The potential of waste cooking oil as supply for the Brazilian biodiesel chain," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, no. November 2016, pp. 246–253, 2017.
- [45] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística IBGE, "IBGE | Projeção da população." [Online]. Available: <https://www.ibge.gov.br/apps/populacao/projecao/>. [Accessed: 18-Jul-2018].
- [46] "ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais."

[Online]. Available: <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE> =. [Accessed: 10-Jul-2018].

- [47] M. Canakci, "The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 1, pp. 183–190, Jan. 2007.
- [48] J. Connemann and J. Fischer, "Biodiesel in Europe 2000: Biodiesel Processing Technologies and Future Market Development," *Biodiesel-Fuel from Veg. Oils Compression-Ignition Engines. Web site above*, pp. 1–11, 1999.
- [49] T. Kraiem, A. Ben Hassen, H. Belayouni, and M. Jeguirim, "Production and characterization of bio-oil from the pyrolysis of waste frying oil," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, no. 11, pp. 9951–9961, 2017.
- [50] J. Xu, J. Jiang, and J. Zhao, "Thermochemical conversion of triglycerides for production of drop-in liquid fuels," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, pp. 331–340, May 2016.
- [51] S. P. Singh and D. Singh, "Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 200–216, Jan. 2010.
- [52] M. S. Graboski and R. L. McCormick, "Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 24, no. 2, pp. 125–164, Jan. 1998.
- [53] S. K. Karmee, "Liquid biofuels from food waste: Current trends, prospect and limitation," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 53, pp. 945–953, 2016.
- [54] S. Wang, G. Dai, H. Yang, and Z. Luo, "Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 62, pp. 33–86, Sep. 2017.
- [55] B. Janković, "On-line pyrolysis kinetics of swine manure solid samples collected from rearing farm," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 123, no. 3, pp. 2103–2120, 2016.
- [56] G. W. Huber, S. Iborra, and A. Corma, "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering," *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 9, pp. 4044–4098, 2006.
- [57] D. L. Klass, "Chapter 3 - Photosynthesis of Biomass and Its Conversion-Related Properties," in *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, D. L. Klass, Ed. San Diego: Academic Press, 1998, pp. 51–90.
- [58] T. Stedile, L. Ender, H. F. Meier, E. L. Simionatto, and V. R. Wiggers, "Comparison between physical properties and chemical composition of bio-oils derived from lignocellulose and triglyceride sources," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 50. Pergamon, pp. 92–108, 01-Oct-2015.

- [59] V. Dhyani and T. Bhaskar, "A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass," *Renew. Energy*, vol. 129, pp. 695–716, Apr. 2018.
- [60] T. Kan, V. Strezov, and T. J. Evans, "Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 126–1140, May 2016.
- [61] D. Shen, W. Jin, J. Hu, R. Xiao, and K. Luo, "An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 51, pp. 761–774, 2015.
- [62] C. Chen, D. Jin, X. Ouyang, L. Zhao, X. Qiu, and F. Wang, "Effect of structural characteristics on the depolymerization of lignin into phenolic monomers," *Fuel*, vol. 223, pp. 366–372, Jul. 2018.
- [63] Z. Qin, X. De Wang, H. M. Liu, D. M. Wang, and G. Y. Qin, "Structural characterization of Chinese quince fruit lignin pretreated with enzymatic hydrolysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 262, pp. 212–220, Aug. 2018.
- [64] S. Wang and Z. Luo, *Pyrolysis of biomass*, vol. 1. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017.
- [65] C. Verma, E. E. Ebenso, I. Bahadur, and M. A. Quraishi, "An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media," *J. Mol. Liq.*, Jun. 2018.
- [66] M. M. M. Y. Elghandour *et al.*, "Plant bioactives and extracts as feed additives in horse nutrition," *J. Equine Vet. Sci.*, Jun. 2018.
- [67] Z. He, P. H. Pagliari, and H. M. WALDRIP, "Applied and Environmental Chemistry of Animal Manure : A Review," *Pedosph. An Int. J.*, vol. 26, no. 6, pp. 779–816, Dec. 2016.
- [68] T. Forster-Carneiro, M. D. Berni, I. L. Dorileo, and M. A. Rostagno, "Biorefinery study of availability of agriculture residues and wastes for integrated biorefineries in Brazil," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 77, pp. 78–88, Aug. 2013.
- [69] U. S. D. of Agriculture, "United States Department of Agriculture." [Online]. Available: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline>. [Accessed: 07-May-2018].
- [70] F. B. Torres, C. F. Albejante, M. D. Berni, and I. L. Dorileo, "Síntese de informações resultados de experiência profissional pretérita, contatos profissionais, e levantamento de dados junto às instituições privadas e estatais," *Relatório Final. Pesqui. Energética e Empres. MCPAR Eng. Bras.*, p. 616p, 2011.
- [71] E. J. Kiehl, *Fertilizantes orgânicos*. Agronômica Ceres, 1985.
- [72] S. Zhou, L. Han, G. Huang, Z. Yang, and J. Peng, "Pyrolysis characteristics and gaseous product release properties of different livestock and poultry manures: Comparative study regarding influence of inherent alkali metals,"

J. Anal. Appl. Pyrolysis, Jun. 2018.

- [73] L. Loyon, "Overview of manure treatment in France," *Waste Management*, vol. 61. Pergamon, pp. 516–520, 01-Mar-2017.
- [74] C. P. Gerba and J. E. Smith, "Sources of Pathogenic Microorganisms and Their Fate during Land Application of Wastes The opinions expressed in this article are those of the authors and do not necessarily reflect those of the USEPA. ," *J. Environ. Qual.*, vol. 34, pp. 42–48, 2005.
- [75] C. Font-Palma, "Characterisation, kinetics and modelling of gasification of poultry manure and litter: An overview," *Energy Convers. Manag.*, vol. 53, no. 1, pp. 92–98, Jan. 2012.
- [76] O. E. Saunders, A.-M. Fortuna, J. H. Harrison, C. G. Cogger, E. Whitefield, and T. Green, "Gaseous Nitrogen and Bacterial Responses to Raw and Digested Dairy Manure Applications in Incubated Soil," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 21, pp. 11684–11692, Nov. 2012.
- [77] J. Venglovsky, N. Sasakova, and I. Placha, "Pathogens and antibiotic residues in animal manures and hygienic and ecological risks related to subsequent land application," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 22, pp. 5386–5391, Nov. 2009.
- [78] B. Balasubramaniam, A. S. Perumal, J. Jayaraman, J. Mani, and P. Ramanujam, "Comparative analysis for the production of fatty acid alkyl esterase using whole cell biocatalyst and purified enzyme from *Rhizopus oryzae* on waste cooking oil (sunflower oil)," *Waste Manag.*, vol. 32, no. 8, pp. 1539–1547, 2012.
- [79] A. Sonthalia and N. Kumar, "Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review," *Journal of the Energy Institute*, vol. 92, no. 1. Elsevier, pp. 1–17, 01-Feb-2019.
- [80] J. Wang *et al.*, "Upgraded bio-oil production via catalytic fast co-pyrolysis of waste cooking oil and tea residual," *Waste Manag.*, vol. 60, pp. 357–362, Feb. 2017.
- [81] D. Chiaramonti *et al.*, "Bio-hydrocarbons through catalytic pyrolysis of used cooking oils and fatty acids for sustainable jet and road fuel production," *Energy Procedia*, vol. 95, pp. 343–349, 2015.
- [82] N. Priharto, F. Ronsse, W. Prins, I. Hita, P. J. Deuss, and H. J. Heeres, "Hydrotreatment of pyrolysis liquids derived from second-generation bioethanol production residues over NiMo and CoMo catalysts," *Biomass and Bioenergy*, vol. 126, pp. 84–93, Jul. 2019.
- [83] V. R. Wiggers, H. F. Meier, A. Wisniewski, A. A. Chivanga Barros, and M. R. Wolf Maciel, "Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 24, pp. 6570–6577, Dec. 2009.
- [84] A. V. Bridgwater, "Review of fast pyrolysis of biomass and product

- upgrading," *Biomass and Bioenergy*, vol. 38, pp. 68–94, 2012.
- [85] C.-C. Chang and S.-W. Wan, "China's Motor Fuels from Tung Oil," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 39, no. 12, pp. 1543–1548, Dec. 1947.
- [86] V. T. da Silva and L. A. Sousa, "Catalytic Upgrading of Fats and Vegetable Oils for the Production of Fuels," in *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-Fuels and Bio-Chemicals*, Elsevier, 2013, pp. 67–92.
- [87] A. W. Schwab, G. J. Dykstra, E. Selke, S. C. Sorenson, and E. H. Pryde, "Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 65, no. 11, pp. 1781–1786, Nov. 1988.
- [88] R. O. Idem, S. P. R. Katikaneni, and N. N. Bakhshi, "Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: Roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution," *Fuel Process. Technol.*, vol. 51, no. 1–2, pp. 101–125, Mar. 1997.
- [89] C. ZHENYI, J. XING, L. SHUYUAN, and L. LI, "Thermodynamics Calculation of the Pyrolysis of Vegetable Oils," *Energy Sources*, vol. 26, no. 9, pp. 849–856, Jul. 2004.
- [90] R. Razuan, Q. Chen, X. Zhang, V. Sharifi, and J. Swithenbank, "Pyrolysis and combustion of oil palm stone and palm kernel cake in fixed-bed reactors," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 12, pp. 4622–4629, 2010.
- [91] G. Chen *et al.*, "Co-pyrolysis of corn cob and waste cooking oil in a fixed bed," *Bioresour. Technol.*, vol. 166, pp. 500–507, Aug. 2014.
- [92] H. Hassan, J. K. Lim, and B. H. Hameed, "Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil," *Bioresour. Technol.*, vol. 221, pp. 645–655, Dec. 2016.
- [93] B. B. Uzun, A. E. Pütün, and E. Pütün, "Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions," *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 4, pp. 569–576, Mar. 2006.
- [94] F. Abnisa, A. Arami-Niya, W. M. A. W. Daud, J. N. Sahu, and I. M. Noor, "Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis," *Energy Convers. Manag.*, vol. 76, pp. 1073–1082, 2013.
- [95] B. B. Uzun, A. E. Pütün, and E. Pütün, "Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: Effect of pyrolysis temperature," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 79, no. 1–2, pp. 147–153, May 2007.
- [96] L. Dandik and H. A. Aksoy, "Effect of catalyst on the pyrolysis of used oil carried out in a fractionating pyrolysis reactor," *Renew. Energy*, vol. 16, no. 1–4, pp. 1007–1010, Jan. 1999.
- [97] L. Dandik and H. A. Aksoy, "Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor," *Fuel Process. Technol.*, vol. 57, no. 2, pp. 81–92, Sep. 1998.

- [98] E. G. Varuvel, N. Mrad, M. Tazerout, and F. Aloui, "Assessment of liquid fuel (bio-oil) production from waste fish fat and utilization in diesel engine," *Appl. Energy*, vol. 100, pp. 249–257, 2012.
- [99] S.-J. Kim, S.-H. Jung, and J.-S. Kim, "Fast pyrolysis of palm kernel shells: Influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 23, pp. 9294–9300, 2010.
- [100] A. Ben Hassen Trabelsi, K. Zaafour, W. Baghdadi, S. Naoui, and A. Ouerghi, "Second generation biofuels production from waste cooking oil via pyrolysis process," *Renew. Energy*, vol. 126, pp. 888–896, Oct. 2018.
- [101] H. F. Meier, V. R. Wiggers, G. R. Zonta, D. R. Scharf, E. L. Simionatto, and L. Ender, "A kinetic model for thermal cracking of waste cooking oil based on chemical lumps," *Fuel*, vol. 144, pp. 50–59, Mar. 2015.
- [102] V. R. Wiggers *et al.*, "Challenges associated with choosing operational conditions for triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality," *Fuel*, vol. 107, pp. 601–608, May 2013.
- [103] E. Buzetzki, K. Sidorová, Z. Cvengrošová, and J. Cvengroš, "Effects of oil type on products obtained by cracking of oils and fats," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 10, pp. 2041–2047, Oct. 2011.
- [104] W. Charusiri and T. Vitidsant, "Kinetic Study of Used Vegetable Oil to Liquid Fuels over Sulfated Zirconia," *Energy & Fuels*, vol. 19, no. 5, pp. 1783–1789, Sep. 2005.
- [105] A. L. F. Santos, D. U. Martins, O. K. Iha, R. A. M. Ribeiro, R. L. Quirino, and P. A. Z. Suarez, "Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 15, pp. 6157–6162, Aug. 2010.
- [106] A. Ben Hassen-Trabelsi, T. Kraiem, S. Naoui, and H. Belayouni, "Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char," *Waste Manag.*, vol. 34, no. 1, pp. 210–218, 2014.
- [107] V. R. Wiggers, A. Wisniewski, L. A. S. Madureira, A. A. C. Barros, and H. F. Meier, "Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant," *Fuel*, vol. 88, no. 11, pp. 2135–2141, Nov. 2009.
- [108] ANP - Agência Nacional do Petróleo, G. Natural, and Biocombustíveis, "Resolução Anp N° 65, De 9.12.2011 - Dou 12.12.2011 O," pp. 1–4, 2005.
- [109] H. da Silva Almeida *et al.*, "Performance of thermochemical conversion of fat, oils, and grease into kerosene-like hydrocarbons in different production scales," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 120, pp. 126–143, Jul. 2016.
- [110] D. ZHENG, H. QU, and Y. SUN, "Biofuel preparation with hogwash oil by catalytic cracking," *J. Nanchang Univ. (Engineering Technol.)*, vol. 3, 2010.
- [111] Y. K. Ong and S. Bhatia, "The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils," *Energy*, vol.

- 35, no. 1, pp. 111–119, Jan. 2009.
- [112] I. A. Vasalos, A. A. Lappas, E. P. Kopalidou, and K. G. Kalogiannis, "Biomass catalytic pyrolysis: Process design and economic analysis," *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, vol. 5, no. 3, pp. 370–383, May 2016.
 - [113] E. Er and A. V Bridgwater, "A Catalysis in thermal biomass conversion," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 116, pp. 5–47, 1994.
 - [114] A. V Bridgwater and G. Grassi, *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization*. Springer Science & Business Media, 2012.
 - [115] T. R. Carlson, G. A. Tompsett, W. C. Conner, and G. W. Huber, "Aromatic production from catalytic fast pyrolysis of biomass-derived feedstocks," *Top. Catal.*, vol. 52, no. 3, pp. 241–252, Apr. 2009.
 - [116] Y. Sekiguchi and F. Shafizadeh, "The effect of inorganic additives on the formation, composition, and combustion of cellulosic char," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 4, pp. 1267–1286, Apr. 1984.
 - [117] S. Wang *et al.*, "Catalytic pyrolysis of waste clay oil to produce high quality biofuel," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, p. 104633, Jun. 2019.
 - [118] K. Wang, K. H. Kim, and R. C. Brown, "Catalytic pyrolysis of individual components of lignocellulosic biomass," *Green Chem.*, vol. 16, no. 2, pp. 727–735, Jan. 2014.
 - [119] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, A. A. Lappas, and P. A. Pilavachi, "In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed bed reactor," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 17, pp. 8261–8267, Sep. 2011.
 - [120] J. Adam *et al.*, "Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts," *Fuel*, vol. 84, no. 12–13, pp. 1494–1502, Sep. 2005.
 - [121] M. H. Nilsen, E. Antonakou, A. Bouzga, A. Lappas, K. Mathisen, and M. Stöcker, "Investigation of the effect of metal sites in Me-Al-MCM-41 (Me = Fe, Cu or Zn) on the catalytic behavior during the pyrolysis of wooden based biomass," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 105, no. 1–2, pp. 189–203, Sep. 2007.
 - [122] T. Dickerson and J. Soria, "Catalytic fast pyrolysis: A review," *Energies*, vol. 6, no. 1, pp. 514–538, Jan. 2013.
 - [123] V. Itthibenchapong, A. Srifa, R. Kaewmeesri, P. Kidkhunthod, and K. Faungnawakij, "Deoxygenation of palm kernel oil to jet fuel-like hydrocarbons using Ni-MoS₂/γ-Al₂O₃ catalysts," *Energy Convers. Manag.*, vol. 134, pp. 188–196, 2017.
 - [124] J. Jae *et al.*, "Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion," *J. Catal.*, vol. 279, no. 2, pp. 257–268, Apr. 2011.
 - [125] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, P. A. Pilavachi, C. M. Fougret, E.

- Jordan, and A. A. Lappas, "Catalyst hydrothermal deactivation and metal contamination during the in situ catalytic pyrolysis of biomass," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 8, pp. 2807–2819, Apr. 2016.
- [126] K. G. Kalogiannis *et al.*, "First pilot scale study of basic vs acidic catalysts in biomass pyrolysis: Deoxygenation mechanisms and catalyst deactivation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 238, pp. 346–357, Dec. 2018.
- [127] K. Raveendran, A. Ganesh, and K. C. Khilar, "Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics," *Fuel*, vol. 74, no. 12, pp. 1812–1822, Dec. 1995.
- [128] P. R. Patwardhan, J. A. Satrio, R. C. Brown, and B. H. Shanks, "Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 12, pp. 4646–4655, Jun. 2010.
- [129] H. Long, X. Li, H. Wang, and J. Jia, "Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 26, pp. 344–352, Oct. 2013.
- [130] M. Otero, M. E. Sanchez, X. Gómez, and A. Morán, "Thermogravimetric analysis of biowastes during combustion," *Waste Manag.*, vol. 30, no. 7, pp. 1183–1187, 2010.
- [131] G. Liu, B. Yan, and G. Chen, "Technical review on jet fuel production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 25, pp. 59–70, Sep. 2013.
- [132] F. Abnisa and W. M. A. Wan Daud, "A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil," *Energy Convers. Manag.*, vol. 87, pp. 71–85, Nov. 2014.
- [133] A. A. Garforth, S. Ali, J. Hernández-Martínez, and A. Akah, "Feedstock recycling of polymer wastes," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, no. 6, pp. 419–425, Dec. 2004.
- [134] T. Kuppens *et al.*, "Economic assessment of flash co-pyrolysis of short rotation coppice and biopolymer waste streams," *J. Environ. Manage.*, vol. 91, no. 12, pp. 2736–2747, Dec. 2010.
- [135] X. Yuan, T. He, H. Cao, and Q. Yuan, "Cattle manure pyrolysis process: Kinetic and thermodynamic analysis with isoconversional methods," *Renew. Energy*, vol. 107, pp. 489–496, Jul. 2017.
- [136] S. Wang *et al.*, "Study on the interaction effect of seaweed bio-coke and rice husk volatiles during co-pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 132, no. March, pp. 111–122, Jun. 2018.
- [137] E. Butler, G. Devlin, D. Meier, and K. McDonnell, "A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 8, pp. 4171–4186, 2011.
- [138] E. Önal, B. B. Uzun, and A. E. Pütün, "Bio-oil production via co-pyrolysis of almond shell as biomass and high density polyethylene," *Energy Convers.*

Manag., vol. 78, pp. 704–710, 2014.

- [139] J. Fei, J. Zhang, F. Wang, and J. Wang, “Synergistic effects on co-pyrolysis of lignite and high-sulfur swelling coal,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 95, pp. 61–67, May 2012.
- [140] I. Johannes, L. Tiikma, and H. Luik, “Synergy in co-pyrolysis of oil shale and pine sawdust in autoclaves,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 104, pp. 341–352, Nov. 2013.
- [141] V. I. Sharypov *et al.*, “Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 64, no. 1, pp. 15–28, 2002.
- [142] F. Abnisa, W. M. A. W. Daud, S. Ramalingam, M. N. B. M. Azemi, and J. N. Sahu, “Co-pyrolysis of palm shell and polystyrene waste mixtures to synthesis liquid fuel,” *Fuel*, vol. 108, pp. 311–318, 2013.
- [143] A. Saraeian, M. W. Nolte, and B. H. Shanks, “Deoxygenation of biomass pyrolysis vapors: Improving clarity on the fate of carbon,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 104. Pergamon, pp. 262–280, 01-Apr-2019.
- [144] ASTM, “D1762 - 84(13) Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal,” West Conshohocken, PA, 2013.
- [145] H. L. Choi, S. I. A. Sudiarto, and A. Renggaman, “Prediction of livestock manure and mixture higher heating value based on fundamental analysis,” *Fuel*, vol. 116, pp. 772–780, 2014.
- [146] L. Wang, A. Shahbazi, and M. A. Hanna, “Characterization of corn stover, distiller grains and cattle manure for thermochemical conversion,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 1, pp. 171–178, 2011.
- [147] X. Shen, G. Huang, Z. Yang, and L. Han, “Compositional characteristics and energy potential of Chinese animal manure by type and as a whole,” *Appl. Energy*, vol. 160, pp. 108–119, Dec. 2015.
- [148] L. Wang, C. L. Weller, D. D. Jones, and M. A. Hanna, “Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production,” *Biomass and bioenergy*, vol. 32, no. 7, pp. 573–581, 2008.
- [149] N. Y. Chen, D. E. Walsh, and L. R. Koenig, “Fluidized-Bed Upgrading of Wood Pyrolysis Liquids and Related Compounds,” in *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, 1987, vol. 32, no. 2, pp. 264–275.
- [150] J. S. Chang *et al.*, “Low acid value bio-gasoline and bio-diesel made from waste cooking oils using a fast pyrolysis process,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 73, pp. 1–11, 2017.
- [151] W. L. L. Silva, S. P. Oliveira, and R. R. Viana, “Síntese de zeólita A a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás-Go,”

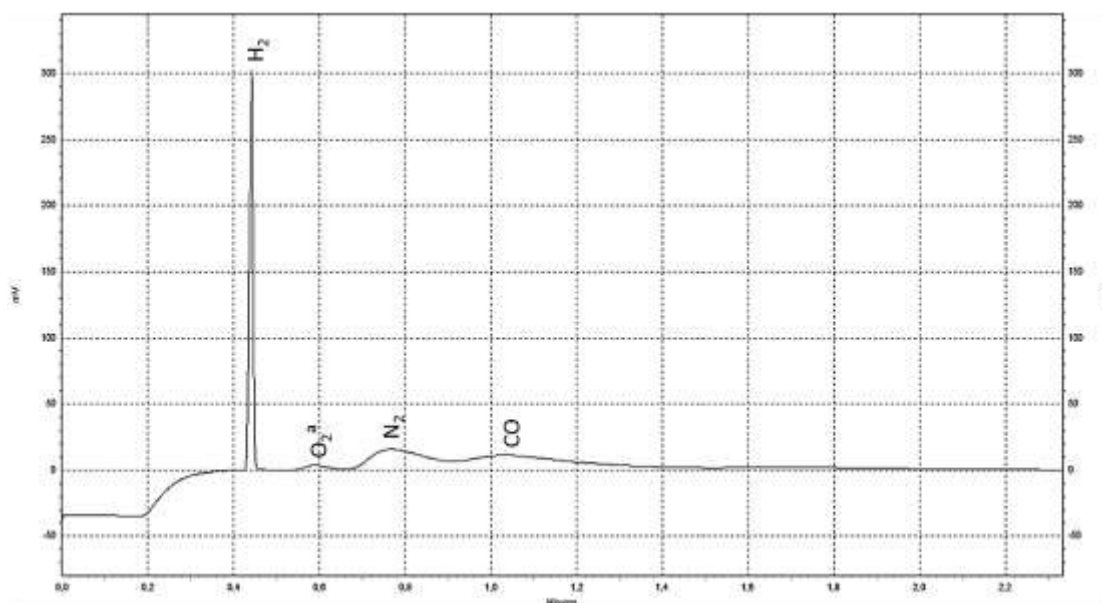
Sci. Plena, vol. 8, no. 11, pp. 1–8, 2012.

- [152] BRASIL, “Instrução Normativa da Secretaria de Defesa Agropecuária/Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (SDA/MAPA) N° 25, de Julho de 2009,” *Normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o Regist. a embalagem e a rotulagem dos Fertil. orgânicos simples, mistos, Compost. organominerais e biofertilizantes Destin. à Agric.*, 2009.
- [153] R. Vasconcelos Ribeiro, L. da Silva, R. A. Ramos, C. A. de Andrade, F. C. Bachiega Zambrosi, and S. Parreiras Pereira, “O alto teor de silício no solo inibe o crescimento radicular de cafeeiros sem afetar as trocas gasosas foliares,” *Rev. Bras. Ciência do Solo*, vol. 35, no. 3, 2011.
- [154] B. Zhang, Z. Zhong, M. Min, K. Ding, Q. Xie, and R. Ruan, “Catalytic fast co-pyrolysis of biomass and food waste to produce aromatics: Analytical Py-GC/MS study,” *Bioresour. Technol.*, vol. 189, pp. 30–35, Aug. 2015.
- [155] E. V. Ramos-Fernández, J. Ruiz-Martínez, J. C. Serrano-Ruiz, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, and F. Rodríguez-Reinoso, “Effect of the support, Al₂O₃ or SiO₂, on the catalytic behaviour of Cr-ZnO promoted Pt catalysts in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 402, no. 1–2, pp. 50–58, Jul. 2011.
- [156] N. V. Vinichenko *et al.*, “The Effect of Support Type (Al₂O₃, SiO₂) and Features of the Supported Metal (Pd, Re, Ir) on the Joint Conversion of Methane and n-pentane,” in *Procedia Engineering*, 2016, vol. 152, pp. 101–109.
- [157] J. Holmgren, “Biofuels: Unlocking the potential,” in *The International Conference on Biorefinery, S*, 2007, vol. 44.
- [158] C.-H. Zhou, X. Xia, C.-X. Lin, D.-S. Tong, and J. Beltramini, “Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 11, p. 5588, 2011.
- [159] J. Feroso *et al.*, “Bio-oil production by lignocellulose fast-pyrolysis: Isolating and comparing the effects of indigenous versus external catalysts,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 167, no. July, pp. 563–574, 2017.
- [160] Y. Lu, G. S. Li, Y. C. Lu, X. Fan, and X. Y. Wei, “Analytical Strategies Involved in the Detailed Componential Characterization of Biooil Produced from Lignocellulosic Biomass,” *Int. J. Anal. Chem.*, vol. 2017, 2017.
- [161] K. D. Maher and D. C. Bressler, “Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals,” *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 12, pp. 2351–2368, 2007.

8. APÊNDICE

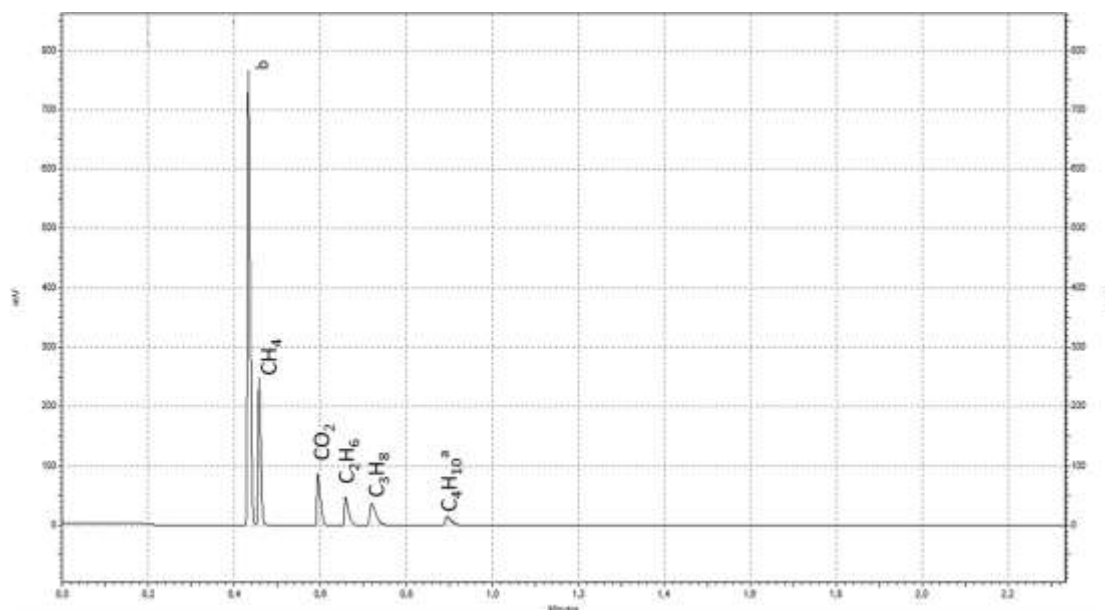
Apêndice I: Cromatogramas do ponto médio (50 ms) do padrão de gases para determinação da curva analítica. (i) Canal 1; (ii) Canal 2

i. Cromatograma do canal 1 - CP-Molsieve 5A



^a Composto não identificado nas análises das amostras.

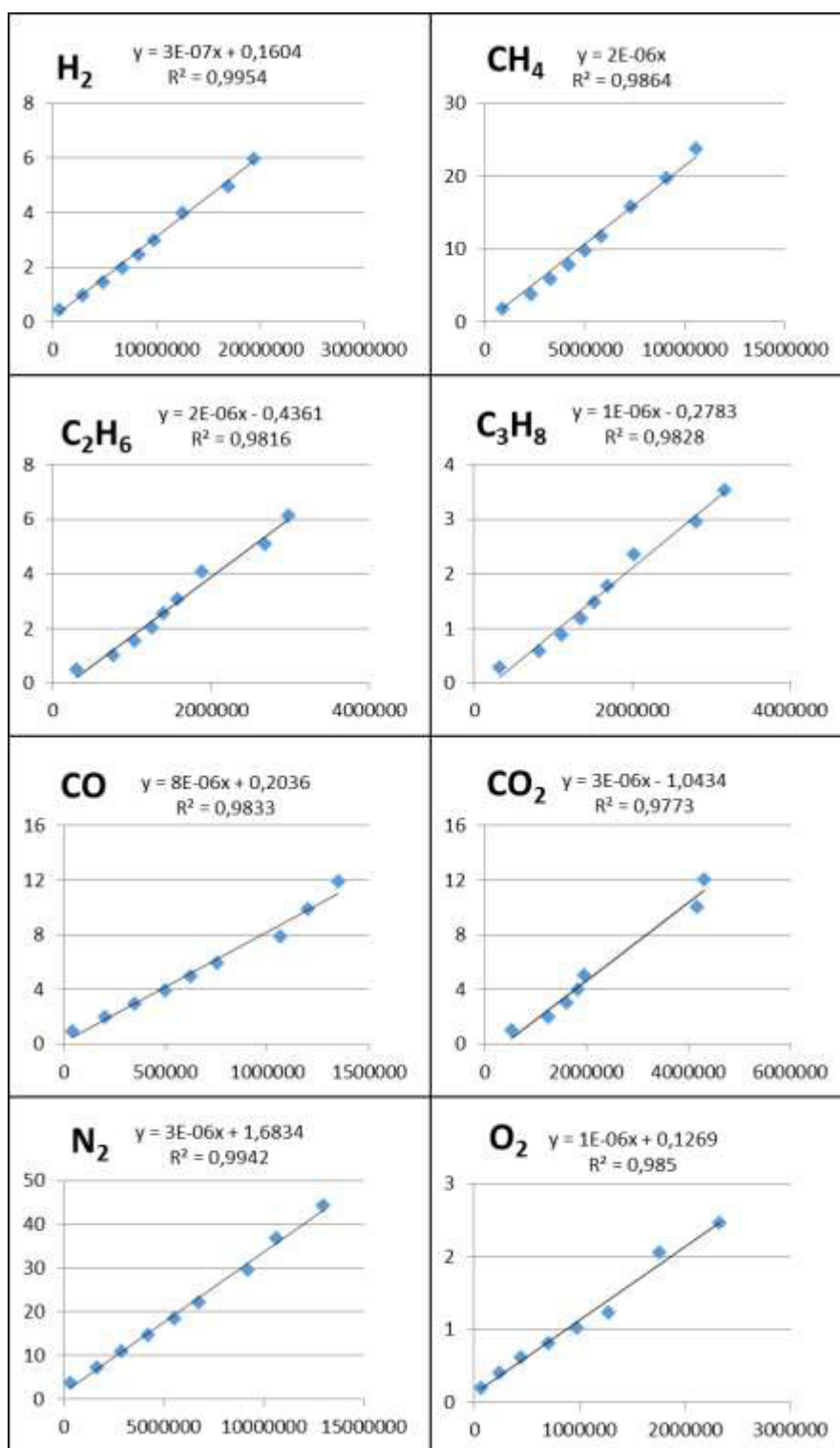
ii. Cromatograma do canal 2 - CP-PoraPLOT U



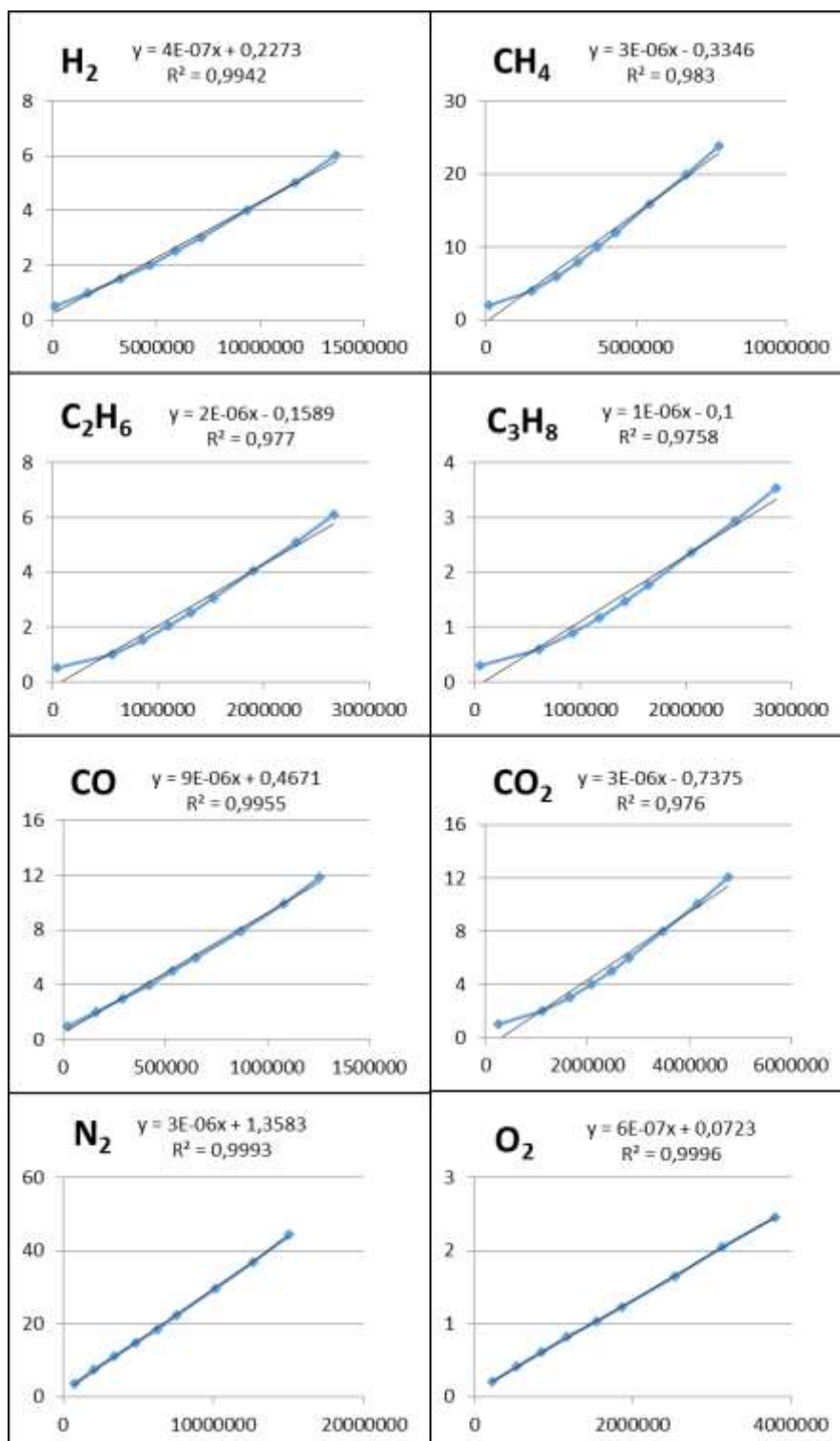
^a Composto não identificado nas análises das amostras; ^b Pico de gases caracterizados na primeira coluna.

Apêndice II: Curvas analíticas para quantificação da composição dos biogases. (i) Para o experimento de pirólise catalítica; (ii) Para o experimento de co-pirólise.

i. Para o experimento de pirólise catalítica;



ii. Para o experimento de co-pirólise.



Apêndice III: Curva analítica de padrão externo de querosene comercial (QAv-1) para quantificação dos picos na faixa de bioquerosene (BioQAv).

